

Titre: Développement d'un modèle thermodynamique pour les cristallites de coke : application aux systèmes carbone-hydrogène et carbone-soufre
Title:

Auteur: Philippe Ouzilleau
Author:

Date: 2014

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Ouzilleau, P. (2014). Développement d'un modèle thermodynamique pour les cristallites de coke : application aux systèmes carbone-hydrogène et carbone-soufre [Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal]. PolyPublie.
Citation: <https://publications.polymtl.ca/1473/>

 **Document en libre accès dans PolyPublie**
Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: <https://publications.polymtl.ca/1473/>
PolyPublie URL:

Directeurs de recherche: Patrice Chartrand
Advisors:

Programme: Génie métallurgique
Program:

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

DÉVELOPPEMENT D'UN MODÈLE THERMODYNAMIQUE POUR LES
CRISTALLITES DE COKE : APPLICATION AUX SYSTÈMES
CARBONE-HYDROGÈNE ET CARBONE-SOUFRE

PHILIPPE OUZILLEAU

DÉPARTEMENT DE GÉNIE CHIMIQUE
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES
(GÉNIE MÉTALLURGIQUE)

AOÛT 2014

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé:

DÉVELOPPEMENT D'UN MODÈLE THERMODYNAMIQUE POUR LES CRISTALLITES
DE COKE : APPLICATION AUX SYSTÈMES CARBONE-HYDROGÈNE
ET CARBONE-SOUFRE

présenté par : OUZILLEAU Philippe

en vue de l'obtention du diplôme de : Maîtrise ès Sciences Appliquées

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

M.PELTON Arthur, Ph. D, président

M.CHARTRAND Patrice, Ph. D., membre et directeur de recherche

M.CHARETTE André, Ph. D., membre

DÉDICACE

*À Joanie, celle qui m'a appris l'importance de s'appliquer dans ce qu'on fait pour progresser
dans notre découverte de soi.*

REMERCIEMENTS

À mon directeur, le professeur Patrice Chartrand, merci de m'avoir offert la chance de travailler sur ce projet qui a su capturer une passion pour la science que je ne connaissais pas auparavant. Merci de m'avoir soutenu dans mon processus d'apprentissage des dernières années et d'avoir su faire preuve de patience devant mes lacunes. Je te suis très reconnaissant de toutes les expériences que tu m'as fait vivre (participation à la conférence Calphad, écriture d'articles scientifiques de profondeur, etc.) et de m'avoir laissé la chance d'explorer tous mes projets à mon propre rythme. Ton regard critique m'a appris la valeur de bien défendre une idée et ta confiance en moi a été essentielle dans les tous les aspects de mes travaux. J'espère avoir la chance de continuer à apprendre sous ta direction dans le futur de la même façon que lors de ma maîtrise.

À mon collègue, le Dr. Aimen Gheribi, merci d'avoir été le premier à défendre la pertinence de mes idées et merci d'avoir su me guider au travers de tous mes processus réflexifs. Ta constante présence et ton soutien ont su me donner la confiance de persévérer au travers de toutes les difficultés. Les apprentissages que j'ai réalisés avec toi me suivront dans tous mes futurs travaux. Je te suis très reconnaissant de m'avoir considéré comme un collègue et non un simple étudiant. Je tenterai toujours dans les années à venir de te fournir le meilleur de moi-même pour que tu continues à me voir de la même façon.

Merci à tous les membres du CRCT pour m'avoir accueilli dans leur centre de recherche. J'apprécie énormément travailler au sein de ce centre de recherche auprès de gens qui savent transmettre à leurs collègues leur passion le travail scientifique de qualité. Plus particulièrement, j'aimerais remercier le Dr. Christian Robelin qui m'a supervisé durant la réalisation de mes premiers travaux au sein du CRCT durant la réalisation de stages d'été. J'aimerais aussi remercier le Dr. James Sangster pour sa participation dans la revue de notre travail.

Finalement, j'aimerais remercier le Conseil de recherches en sciences naturelles et en génie du gouvernement du Canada, Alcoa, Hydro Aluminum et Rio Tinto Alcan pour leur support durant la réalisation de mon projet. J'aimerais remercier doublement Rio Tinto Alcan pour la bourse d'études supérieures que j'ai reçue durant la réalisation de mon projet de maîtrise. L'obtention de cette bourse a consolidé ma décision à poursuivre mes études au niveau doctoral suite à ma maîtrise.

RÉSUMÉ

Les matériaux de carbone sont des composantes essentielles pour plusieurs procédés industriels de grande importance. Un exemple important de procédé est la production d'aluminium par le procédé Hall-Héroult. Il est bien connu que d'importantes quantités de matériaux de carbone sont nécessaires pour l'opération de ce procédé. L'évolution des dernières années du contenu en impuretés des matériaux de carbone les plus couramment utilisés motive le développement de nouvelles recherches pour une meilleure compréhension du comportement de ces matériaux lors de différents traitements thermiques.

Les matériaux de carbone qui sont le plus souvent utilisés à l'échelle industrielle sont les cokes. Les cokes sont des matériaux de carbone présentant des structures cristallines semblables à celles du graphite suite à un traitement thermique donné à haute température (par exemple, les cokes calcinés obtenus de la cuisson des cokes verts), mais la taille des cristallites des cokes est beaucoup plus petite que celles observées dans le graphite. Pour cette raison, les propriétés thermodynamiques et chimiques de la phase ordonnée des cokes (c'est-à-dire les cristallites du coke) présentent des différences importantes par rapport au graphite (cependant les cristallites de coke de taille infinie présentent des propriétés quasi identiques à celle du graphite). Les cristallites de coke consistent en des empilements de plans hexagonaux d'atomes de carbone présentant de fortes propriétés anisotropiques.

À ce jour, aucun modèle thermodynamique formel ne permet de relier l'effet de la taille de la cristallite et l'effet de la composition chimique des cristallites de coke pour la production de calculs thermodynamiques et d'équilibre de phase prédictifs comparables à des mesures expérimentales concrètes. Le présent mémoire propose un nouveau modèle thermodynamique permettant de pallier à cette problématique.

Le présent modèle se base sur des connaissances bien définies des propriétés géométriques des cristallites de coke qui permettent, à l'aide d'une géométrie simplifiée, l'écriture de relations mathématiques reliant la géométrie des cristallites aux mesures expérimentales bien connues du diamètre des cristallites (L_a) et de la hauteur des cristallites (L_c). L'utilisation du *Compound Energy Formalism* (CEF) est nécessaire afin de poser les bases de la méthodologie du modèle. Sommairement, les structures planaires des cristallites sont divisées en trois sous-réseaux dans lesquels des espèces chimiques indépendantes sont supposées se mélanger de façon aléatoire. Des

chemins thermodynamiques appropriés sont utilisés pour définir l'enthalpie relative et l'entropie absolue de ces espèces chimiques. Au final, l'enthalpie relative et l'entropie absolue des cristallites peuvent être calculées pour diverses valeurs de L_a et ce dans les systèmes chimiques carbone/hydrogène et carbone/soufre.

Pour le système carbone/hydrogène, les paramètres du modèle sont basés principalement sur l'entropie de formation de composés organiques hydrogénés simples dans la phase gazeuse (pour l'élaboration des chemins thermodynamiques entropiques du modèle à partir du graphite et de l'hydrogène gazeux monoatomiques qui forment les états de référence pour le carbone et l'hydrogène respectivement) et sur les enthalpies de liaisons carbone/hydrogène (pour les chemins enthalpiques du modèle). De plus, des données supplémentaires sur les propriétés énergétiques des structures graphitiques sont nécessaires pour l'élaboration des chemins thermodynamiques (par exemple, le changement d'enthalpie associé à la délocalisation électronique des structures graphitiques). Les résultats du modèle pour le système carbone/hydrogène sont par la suite comparés à plusieurs expériences concernant la déshydrogénation de divers type de cokes. Un accord très satisfaisant est obtenu entre les courbes de déshydrogénation des cokes calculées de façon prédictive par le modèle et les mesures expérimentales rapportées pour lesquelles les taux de chauffe utilisés étaient suffisamment faibles. La plus grande partie du contenu en hydrogène des cristallites de coke (ce contenu en hydrogène n'inclut pas les matières volatiles condensées) quitte ces dernières pour des températures situées entre 1100 et 1300 K. De plus, des mesures expérimentales sont rapportées pour l'énergie de Gibbs d'un type de coke par rapport au graphite. Ces mesures ont été obtenues à l'aide d'une technique électrochimique en phase solide. Une stabilité, relative à celle du graphite, évaluée à environ 900 J g^{-1} pour des températures entre 950 et 1250 K et une valeur de L_a d'environ 10 nm est rapportée. Cette valeur est en excellent accord avec le présent modèle thermodynamique. Finalement, une discussion ouverte est présentée sur la possibilité de l'existence d'un comportement de dégraphitisation pour les cristallites de coke calculé pour des températures de 2585 K et plus.

Pour le système carbone/soufre, l'approche de modélisation est fortement basée sur la modélisation du système carbone/hydrogène. Environ 75% des paramètres du système carbone/hydrogène et du système carbone/soufre sont des paramètres communs. De façon similaire au système carbone/hydrogène, les courbes de désulfurisation prédictives du présent

modèle sont comparées aux mesures expérimentales obtenues pour des températures de 1500 K et plus. Un accord très satisfaisant est obtenu entre les résultats du modèle et les mesures expérimentales jugées comparables au modèle. La majeure partie du dégazage du soufre des cristallites de coke est prédit comme ayant lieu pour des températures situées entre 1600 et 1850 K. Cette gamme de température est très similaire aux températures dites de « *puffing* » typiquement observées durant la désulfurisation de divers types de coke d'origine pétrochimique. La précision du modèle combiné à la transférabilité des paramètres entre le système carbone/hydrogène et le système carbone/soufre contribuent à valider toute l'approche développée à ce jour.

ABSTRACT

Carbon materials are essential components of multiple key industrial processes. One example of such a process is the production of aluminum using the Hall-Heroult process. It is well known that important quantities of carbon materials are regularly consumed by the operation of the Hall-Heroult process. In recent years, the increased impurity content of industrial carbon materials motivated the development of a better understanding for the high temperature behavior of these specific materials.

The most common forms of carbon materials used in the industry are cokes. Cokes are carbon materials which, following heat treatment, present a crystalline structure similar to that observed in graphite. However, the observed crystallite size of cokes is usually much smaller than the one observed in graphite. For this reason, the chemical and thermodynamic properties of the ordered phase of cokes (i.e. coke crystallites) are very different than those of graphite (although coke crystallites of infinite size would possess properties almost identical to graphite). Coke crystallites consist of hexagonal planes of carbon atoms stacked one above the other. This particular aspect causes strong anisotropic properties in coke crystallites.

No thermodynamic model was found for the production of a reliable correlation between the effect of crystallite size and chemical composition for the predictive calculations of the thermodynamic properties (and phase equilibriums) of coke crystallites. It is also difficult to produce predictive calculations that can be compared to experimental results using such a thermodynamic model. The goal of the present work is to propose a thermodynamic model designed to solve this problem.

The present model is based on the well-defined geometrical properties of coke crystallites. This geometry allows the development of mathematical equations for the calculation of the mass balances of the crystallite (using a simplified geometry) using only the commonly used crystallite size parameters L_a (diameter of the crystallite) and L_c (height of the crystallite). The use of the *Compound Energy Formalism* is necessary to establish the methodology of the present model. Globally, the planar structure of the crystallites is divided into three sublattices on which individual chemical species are assumed to mix randomly. Appropriate thermodynamic paths are used to define the relative enthalpies and absolute entropies of these chemical species. The

relative enthalpy and absolute entropy of the coke crystallites are derived for various values of L_a in the carbon/hydrogen and carbon/sulfur chemical systems.

For the carbon/hydrogen system, the model parameters are based on the known values for the entropy of formation of simple hydrogenous organic compounds in the gaseous phase and known carbon/hydrogen bond enthalpies. Also, additional enthalpic properties of coke crystallites and graphitic structures are required for the definition of the thermodynamic paths (for example, the enthalpy associated with the delocalization of one electron in graphitic structures). Results for the carbon/hydrogen system are compared to experiments concerning the dehydrogenation of various cokes. A very satisfying agreement is obtained between the dehydrogenation curves predictively calculated by the model and the reported experimental results (obtained using slow heating rates). Most of the hydrogen content of coke crystallites (this content does not include the hydrogen in the condensed volatile matter phase) is predicted to leave the crystalline structure for temperatures between 1100 and 1300 K. Also, experimental measurements of the Gibbs energy of coke relative to graphite are reported. These measurements were obtained using a solid state electrochemical technique. A stability of approximately 900 J g^{-1} , relative to graphite, is reported for temperatures between 950 and 1250 K and for a crystallite size L_a of $\sim 10 \text{ nm}$. This value is in excellent agreement with the present thermodynamic model. Finally, an open discussion is made on the possible existence of a degraphitization behavior for coke crystallites heat treated above 2585 K.

For the carbon/sulfur system, a modeling approach similar to the one developed for the carbon/hydrogen system is used. Approximately 75% of the model parameters of the carbon/hydrogen and carbon/sulfur systems are common to the two models. Predictive desulfurization curves using the current thermodynamic model are presented for temperatures above 1500 K. A very good agreement is obtained between the model calculations and the reported experimental data. Most of the sulfur content of coke crystallites is predicted to leave the crystallites for temperatures between 1600 and 1850 K. This temperature range is very similar to the puffing temperatures typically found during the desulfurization of petrochemical cokes. The good precision of the model for both studied systems (carbon/sulfur and carbon/hydrogen) combined with the transferability of the model parameters between the carbon/hydrogen and carbon/sulfur systems tend to validate the global approach developed so far.

TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE.....	III
REMERCIEMENTS	IV
RÉSUMÉ.....	V
ABSTRACT	VIII
TABLE DES MATIÈRES	X
LISTE DES TABLEAUX.....	XIII
LISTE DES FIGURES.....	XIV
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS	XVII
INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE 1 REVUE CRITIQUE DE LA LITTÉRATURE	7
1.1 Structure cristalline des cokes graphitiques	8
1.2 Études cinétiques sur le traitement thermique des cokes	13
1.3 Approche de modélisation thermodynamique précédente pour les cristallites de coke	16
CHAPITRE 2 DÉMARCHE ET ORGANISATION GÉNÉRALE DU MÉMOIRE.....	20
CHAPITRE 3 ASPECTS MÉTHODOLOGIQUES.....	23
CHAPITRE 4 ARTICLE 1: A SIZE-DEPENDENT THERMODYNAMIC MODEL FOR COKE CRYSTALLITES: THE CARBON-HYDROGEN SYSTEM.....	27
4.1 Introduction	29
4.2 Thermodynamic model for the Gibbs energy of carbon and hydrogen in coke crystallites.....	30
4.2.1 Generalities for the carbon/hydrogen idealized crystallites	30
4.2.2 Choice of the chemical species present on the sublattice sites of the Compound Energy Formalism (CEF)	35
4.2.3 Application of the Compound Energy Formalism (CEF) to coke crystallites	39

4.2.4	Enthalpy of sublattice species	41
4.2.5	Entropy of sublattice species	44
4.3	Results and discussion	52
4.3.1	Characterization of the hydrogen content of coke crystallites in the model	52
4.3.2	Thermodynamic properties of coke crystallites under FOHS condition	54
4.3.3	Phase diagrams for the carbon/hydrogen system with idealized coke crystallite and volatile matter for various L_a	57
4.3.4	Comparison of predictive model calculations with experimental coke dehydrogenation results	62
4.3.5	Comparison of predictive model calculations for the Gibbs energy of coke crystallites with experimental results	64
4.3.6	Predicted de-graphitisation behavior of graphite at high temperature	68
4.4	Conclusion and outlook	72
CHAPITRE 5 ARTICLE 2: A SIZE-DEPENDENT THERMODYNAMIC MODEL FOR COKE CRYSTALLITES: THE CARBON-SULFUR SYSTEM		74
5.1	Introduction	76
5.2	Thermodynamic model for the Gibbs energy of carbon/sulfur coke crystallites	78
5.2.1	Generalities for the previous carbon/hydrogen idealized crystallites	78
5.2.2	Choice of the chemical species present on the sublattice sites of the Compound Energy Formalism (CEF)	81
5.2.3	Enthalpy of sublattice species	85
5.2.4	Entropy of sublattice species	89
5.3	Results and discussion	96
5.3.1	Thermodynamic properties of coke crystallites under the FOSS or the (C ₄) ₃ OSS condition	97

5.3.2	Phase diagrams for the carbon/sulfur system with idealized coke crystallite for various L_a	100
5.3.3	Comparison of the model calculations with experimental coke desulfurization	101
5.4	Conclusion and outlook.....	106
CHAPITRE 6	DISCUSSION GÉNÉRALE	107
CONCLUSION	115
CHAPITRE 7	BIBLIOGRAPHIE	119

LISTE DES TABLEAUX

Table 4.1: Thermodynamics paths used to calculate the enthalpy and entropy of the various sublattice species in Eq. 4.9 and Equations 4.6 to 4.8.....	49
Table 4.2: Model parameters for the enthalpy variations used in the thermodynamic paths in Table 4.1	50
Table 4.3: Model parameters for the entropy variations used in the thermodynamic paths in Table 4.1	51
Table 5.1: Thermodynamics paths used for the enthalpy/entropy of the sulfur containing sublattice species in Eq. 5.7 and Equations 5.3 to 5.5.....	93
Table 5.2: Model parameters for the enthalpy variations used in the thermodynamic paths in Table 5.1	94
Table 5.3: Model parameters for the entropy variations used in the thermodynamic paths in Table 5.1	95

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1: Configuration hexagonale du graphite (empilement ABAB)	9
Figure 1.2 : Représentation graphique du processus de graphitisation	9
Figure 3.1: Représentation d'un système ternaire réciproque à deux sous-réseaux selon le CEF..	24
Figure 4.1 : Idealized crystallite representation used in the model	31
Figure 4.2 : The $C6_6 - \left(\frac{C_6}{3}\right)\left(\frac{-}{2}\right)\left(\frac{-}{1}\right)$ species;	36
Figure 4.3 : a) $C4_3 - \left(\frac{C_2}{3}\right)\left(\frac{C_2}{2}\right)\left(\frac{C_2}{1}\right)$ species; b) $C4_3 - \left(\frac{C_2}{3}\right)\left(\frac{C_2}{2}\right)\left(\frac{C_2H_2}{1}\right)$ species;	37
Figure 4.4 : a) $C5_4 - \left(\frac{C_3}{3}\right)\left(\frac{C_2}{2}\right)\left(\frac{C^-}{1}\right)$ species; b) $C5_4 - \left(\frac{C_3}{3}\right)\left(\frac{C_2}{2}\right)\left(\frac{C^+}{1}\right)$ species	
c) $C5_4 - \left(\frac{C_3}{3}\right)\left(\frac{C_2}{2}\right)\left(\frac{CH}{1}\right)$ species;	38
Figure 4.5 : Size dependence of the hydrogen content of idealized coke crystallites under FOHS condition;	54
Figure 4.6 : Size dependence of the enthalpy of idealized coke crystallites under FOHS condition in comparison with graphite at 300 K;	56
Figure 4.7: Size dependence of the entropy of idealized coke crystallites under FOHS condition in comparison with graphite at 300 K;	56
Figure 4.8 : Calculated phase diagram for the carbon/hydrogen system under GEC condition for crystallites size L_a between 1.230 nm and 2.705 nm	60
Figure 4.9: Carbon rich region of the calculated phase diagram for the carbon/hydrogen system under GEC condition for crystallites size L_a between 1.230 nm and 2.705 nm	60
Figure 4.10: Calculated phase diagram for the carbon/hydrogen system under GEC condition for crystallites size L_a over 2.705 nm	61
Figure 4.11: Carbon rich region of the calculated phase diagram for the carbon/hydrogen system under GEC condition for crystallites size L_a over 2.705 nm	61

Figure 4.12: Comparison of the predicted dehydrogenation of idealized cokes crystallites (under GEC condition) with available experimental data	64
Figure 4.13: Comparison of the predicted Gibbs energy of coke crystallites (under GEC condition) relative to graphite (with $L_a = 9.0, 9.5$ and 10 nm) with experimental measurements	68
Figure 4.14: Temperature dependence of the Gibbs Energy of the idealized coke crystallites for different crystallite sizes.....	69
Figure 5.1 : Idealized crystallite representation used in the model:	78
Figure 5.2 : The $C6_6 - \left(\frac{C_6}{3}\right)\left(\frac{-}{2}\right)\left(\frac{-}{1}\right)$ species [96];.....	82
Figure 5.3 : a) $C4_3 - \left(\frac{C_2}{3}\right)\left(\frac{C_2}{2}\right)\left(\frac{C_2}{1}\right)$ species [96]; b) $C4_3 - \left(\frac{C_2}{3}\right)\left(\frac{C_2}{2}\right)\left(\frac{S}{1}\right)$ species;.....	83
Figure 5.4 : a) $C5_4 - \left(\frac{C_3}{3}\right)\left(\frac{C_2}{2}\right)\left(\frac{C^-}{1}\right)$ species [96]; b) $C5_4 - \left(\frac{C_3}{3}\right)\left(\frac{C_2}{2}\right)\left(\frac{C^+}{1}\right)$ species [96]; c) $C5_4 - \left(\frac{C_3}{3}\right)\left(\frac{C_2}{2}\right)\left(\frac{S}{1}; \frac{-}{1}\right)$ species; d) $C5_4 - \left(\frac{C_3}{3}\right)\left(\frac{C_2}{2}\right)\left(\frac{S}{1}; \frac{+}{1}\right)$ species;	85
Figure 5.5 : Size dependence of the sulfur content of coke crystallites under FOSS and $(C4_3)OSS$ condition;.....	97
Figure 5.6 : Size dependence of the enthalpy of idealized coke crystallites under FOSS / $(C4_3)OSS$ condition in comparison with graphite at 300 K;.....	99
Figure 5.7: Size dependence of the entropy of idealized coke crystallites under FOSS / $(C4_3)OSS$ condition in comparison with graphite at 300 K;.....	99
Figure 5.8 : Calculated phase diagram for the carbon/sulfur system under GEC condition for crystallites size L_a between 2.214 nm ($n = 5$) and 40.10 nm ($n = 81$)	101
Figure 5.9: Comparison of the predicted desulfurization of idealized cokes crystallites (under GEC condition) with available experimental data for $P=1$ atm	104

Figure 5.10: Comparison of the predicted desulfurization of idealized cokes crystallites (under GEC condition) with available experimental data for $P=0.395$ atm and L_a between 4 and 10 nm.....	105
Figure 5.11: Comparison of the predicted desulfurization of idealized cokes crystallites (under GEC condition) with available experimental data for $P=0.395$ atm and L_a between 10 and 16 nm.....	105
Figure 6.1 : Composition de la phase gazeuse en équilibre thermodynamique avec les cristallites de coke sous la condition GEC (correspond au diagramme de phase de la Figure 4.8)	112
Figure 6.2 : Composition de la phase gazeuse en équilibre thermodynamique avec les cristallites de coke sous la condition GEC et en équilibre avec le graphite dans le système carbone/hydrogène (correspond au diagramme de phase de la Figure 4.10)	113
Figure 6.3 : Composition de la phase gazeuse en équilibre thermodynamique avec les cristallites de coke sous la condition GEC et en équilibre avec le graphite dans le système carbone/soufre (correspond au diagramme de phase de la Figure 5.8)	114

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

<i>CEF</i>	<i>Compound Energy Formalism</i>
L_a	<i>Taille des cristallites dans la direction a des plans hexagonaux (voir Figure 4.1)</i>
L_c	<i>Taille des cristallites dans la direction c des plans hexagonaux (voir Figure 4.1)</i>
<i>HAP</i>	<i>Hydrocarbures aromatiques polycycliques</i>
<i>LRO</i>	<i>Long Range Order</i>
H_{Ci_j}	<i>Enthalpie relative de l'espèce chimique (sublattice species) Ci_j</i>
S_{Ci_j}	<i>Entropie absolue de l'espèce chimique (sublattice species) Ci_j</i>
G_{Ci_j}	<i>Énergie de Gibbs de l'espèce chimique (sublattice species) Ci_j</i>
C_p	<i>Chaleur spécifique molaire des espèces chimiques</i>
D_{AA}	<i>Constante atomique A-A d'un plan de graphite à 298.15K et 1 atm (Figure 4.1)</i>
d_{002}	<i>Distance atomique entre 2 plans graphitiques (Figure 4.1)</i>
<i>XRD</i>	<i>X-ray diffractometry</i>
T	<i>Température du système (en degré K)</i>
P	<i>Pression du système (en Atm)</i>
R	<i>Constante des gaz parfaits ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)</i>
<i>FOHS</i>	<i>Fully Occupied Hydrogen Sites</i>
<i>PAH</i>	<i>Polycyclic aromatic hydrocarbons</i>
n	<i>nombre de sites sur chaque face latérale des plans graphitiques Figure 4.1)</i>
m	<i>nombre de plans dans un empilement de plans graphitiques (Figure 4.1)</i>
<i>GEC</i>	<i>Gas Equilibrated Crystallites</i>
<i>FOSS</i>	<i>Fully Occupied Sulfur Sites</i>
$(C_4)_OSS$	<i>C_4 Occupied Sulfur Sites</i>

INTRODUCTION

Les matériaux à base de carbone constituent une part essentielle de plusieurs procédés industriels majeurs dans les domaines de l'énergie et de la métallurgie (production d'anodes d'électrolyse et d'électrodes des fours pyrométallurgiques) et sont vus comme étant une source potentielle d'innovation technique très prometteuse (électrodes de carbone pour des batteries au lithium, production de diverses structures de carbone à l'échelle nanométrique par exemple le graphène). Les matériaux industriels à base de carbone les plus souvent utilisés se présentent sous la forme de coke dont la composition chimique et la structure cristalline dépendent du matériau de base ayant servi à produire le coke (pétrole, charbons, etc.) et du procédé ayant servi à la formation du coke. Des exemples typiques de l'application des cokes sont les procédés de réduction du minerai de fer et de l'alumine permettant respectivement la production d'acier et d'aluminium. L'importance des cokes pour ces procédés est indéniable. Par exemple, il est bien connu qu'une consommation de 350-420 kg d'anodes de carbone (sous la forme de coke calciné (~83% poids) et de brai cuit (~17% poids)) est nécessaire pour la production d'une tonne métrique d'aluminium par le procédé Hall-Héroult. Dans les dernières années, des changements importants dans la qualité des cokes disponibles pour la production d'anodes précuites pour le procédé de production d'aluminium stimulent le développement d'une meilleure compréhension du comportement thermodynamique du carbone pour une large gamme de température [1]. Le but ultime de cette compréhension, couplée à une analyse et une modélisation des aspects cinétiques, serait de permettre la simulation de divers procédés industriels utilisant les cokes comme matière de base.

Selon les recommandations de l'IUPAC [2], un coke est défini comme un solide ayant un contenu de carbone élémentaire important et qui peut être graphitisé totalement ou partiellement suite à un traitement thermique à haute température. Les deux types de cokes les plus souvent utilisés sont les cokes métallurgiques (issus du traitement thermique à haute température de divers charbons) et les cokes pétrochimiques (issus de la carbonisation à haute température des fractions lourdes des matières résiduelles de l'industrie pétrochimique). Pour les cokes pétrochimiques, il est fréquent de distinguer les cokes verts qui possèdent une structure cristalline non-graphitique importante et les cokes calcinés qui sont issus du traitement thermique de ces

cokes verts dans le but d'augmenter la présence des structures graphitiques de ces derniers. De plus, les cokes verts sont caractérisés par la présence importante d'une phase composée d'une multitude de composés volatils (i.e. matières volatiles). L'aspect le plus typique qui caractérise tous les cokes est la présence d'une structure cristalline graphitisable, mais qui n'est pas aussi développé dans le coke comparativement au graphite (le graphite possède une graphitisation complète ou presque complète). Cet aspect confère au coke des propriétés physico-chimiques différentes de celle du graphite. Par exemple, les cokes présentent souvent des quantités non-négligeables (quelques % poids) d'impuretés comme du soufre, de l'hydrogène, de l'azote, de l'oxygène ou d'autres espèces métalliques (des dizaines ou centaines de ppm poids).

La portion ordonnée de la microstructure des cokes est connue comme étant composée de cristallites hexagonales disposées sous forme de plans superposés les uns sur les autres [3] [4]. Le nombre et la taille de ces cristallites varient pour un traitement thermique donné. Sommairement, c'est l'évolution des cristallites lors d'une augmentation de la température de traitement qui permet la transformation de la structure cristalline d'un coke d'un état non-graphitique à un état graphitique. Il est cependant important de clarifier que cette graphitisation n'est possible que si le coke en question possède une structure pouvant être graphitisée [5] [6]. Cependant, les cokes possédant une structure non-graphitisable n'ont généralement pas la même importance que les cokes dits graphitisable d'un point de vue industriel. Pour cette raison, le présent travail traitera seulement des propriétés thermodynamiques des cristallites de cokes (cokes graphitisables), car elles représentent la clé pour modéliser les propriétés thermodynamiques des cokes les plus souvent utilisés en industrie.

La composition chimique d'un coke pétrochimique (ou métallurgique) influence beaucoup ses propriétés comme sa capacité à développer une structure cristalline graphitique complète [2]. Le contrôle du contenu en impuretés des cokes est un paramètre très important pour une utilisation appropriée de ces derniers. Par exemple, il est rapporté que les cokes verts pétrochimiques transformés en cokes calcinés suite à un traitement thermique sont beaucoup plus poreux et ont une densité plus faible si le contenu initial en hydrogène des cokes verts initiaux est plus important [7]. Le soufre est de loin l'impureté la plus problématique pour l'application de tous les types de cokes. Cet impact est particulièrement important pour la production d'aluminium par le procédé Hall-Héroult. Durant la production des anodes de carbone nécessaire à l'opération de ce procédé, il est rapporté que les cokes calcinés produits à partir de cokes verts à haute teneur en

soufre ont une densité beaucoup plus basse, une plus grande porosité et une plus grande réactivité à l'air [1] [8] [9]. Tous ces paramètres sont critiques à une opération rentable et environnementalement responsable du procédé Hall-Héroult. En effet, un contrôle gouvernemental restreint la production annuelle d'aluminium en fixant des quantités maximales pour le rejet de composés de soufre dans l'atmosphère. Il est aussi rapporté que le contenu en soufre des cokes métallurgiques affecte de façon importante la consommation énergétique des procédés de production d'acier [10]. Dans la dernière décennie, la tendance à utiliser des cokes à haute teneur en soufre est devenue de plus en plus répandue dû à leur faible prix et leur plus grande disponibilité, malgré l'importance grandissante des problèmes associés à cette pratique [1] [11]. De plus, l'introduction sur le marché des produits pétrochimiques dérivés de l'utilisation des sables bitumineux canadiens contribue fortement à l'augmentation du contenu en soufre des cokes disponibles [1]. La disponibilité des cokes à faible teneur en soufre est perçue comme étant un problème critique pour les industries utilisant ces matériaux de carbone, car le contenu en soufre de ces derniers démontre une tendance à empirer avec les années à venir [7]. Un effort de recherche important a été déployé durant les dernières décennies dans le but de développer un procédé de désulfuration thermique rentable et fonctionnel pour les cokes à haute teneur en soufre. La nature de cet effort est détaillée dans une précédente revue de la littérature [12]. Le consensus moderne sur la viabilité de la désulfuration thermique des cokes n'est cependant toujours pas unanime. Par exemple, une étude sur le sujet semble conclure que les approches explorées à ce jour ne pourront déboucher sur le développement d'un procédé de désulfuration thermique viable [13]. D'un autre côté, une étude similaire [14] avance que la manipulation de certains paramètres du procédé (comme la température maximale du traitement et le temps de résidence à cette température, qui affectent la taille des cristallites) pourrait régler les problèmes typiques (l'augmentation importante de la porosité après désulfuration par exemple) rencontrés lors la désulfuration thermique des cokes. De façon globale, il est facile de saisir l'importance accordée aux propriétés des cokes découlant de leur contenu en impureté, et dans une moindre mesure la taille de leurs cristallites.

Il n'existe actuellement aucun modèle thermodynamique présenté sous la forme d'un formalisme qui définit de façon adéquate simultanément les valeurs de l'enthalpie relative et de l'entropie absolue des cristallites de cokes (avec ou sans impureté chimique) qui permette d'incorporer l'effet nanométrique de la taille de ces cristallites sur les calculs thermodynamiques.

Actuellement, l'industrie tente de contrôler les propriétés des cokes calcinés à l'aide de critères de taille bien connus (connaissance du diamètre de la cristallite L_a et de la hauteur de la cristallite L_c par exemple) [15]. Le développement d'un modèle pouvant permettre la corrélation de ces critères géométriques aux propriétés des cristallites de coke est nécessaire à la production de calculs prédictifs fiables pour les applications des cokes. Cette problématique est à la base de la difficulté rencontrée lors de la prédiction du comportement et les propriétés de tous les types de cokes utilisés dans divers procédés. Par exemple, il est rapporté que l'absence d'un modèle thermodynamique pour les cokes incluant l'impact de leur contenu en soufre est l'une des raisons clés empêchant le développement d'un procédé de désulfurisation thermique industriel applicable à des cokes à haute teneur en soufre [12]. De plus, une connaissance approfondie de l'enthalpie et de l'entropie du carbone dans les cristallites de coke permettrait de produire des meilleurs calculs prédictifs pour les enthalpies de combustion de ces matériaux et pour les tensions de vapeur des espèces volatiles dégagées lors d'un traitement thermique à haute température. L'élaboration d'un formalisme théorique pour les cristallites de coke est cependant très difficile à définir dû au manque de connaissances sur plusieurs aspects concernant le comportement thermodynamique des cokes. Par exemple, le comportement à haute température des carbones graphitiques est reconnu comme étant un sujet particulièrement controversé [16]. De plus, des études précédentes ont démontré que la taille des cristallites de coke a un impact important et complexe sur leurs propriétés thermodynamiques [17] [18] [19] [20] et naturellement leurs propriétés physico-chimiques (conductivité électrique par exemple). Certains travaux ont tenté de développer un modèle thermodynamique fondé sur ces observations [17] [19] ou ont tenté de quantifier expérimentalement les propriétés thermodynamiques de ces cokes [18] [20]. Cependant, ces approches ne permettent pas le calcul simultané de l'enthalpie et de l'entropie des cristallites pour diverses tailles de cristallite et composition chimiques. Ainsi il n'est pas possible de calculer par minimisation de l'énergie de Gibbs ($G = H - T \cdot S$) les équilibres/réactions impliquant les cokes et les vapeurs des espèces gazeuses de ces derniers lors de divers traitements thermiques.

Les calculs d'équilibres thermodynamiques à l'aide de différentes techniques de minimisation de l'énergie de Gibbs sont réalisés depuis plusieurs années à l'aide de logiciels informatiques de haute performance tel que le logiciel FactSage [21] [22] (ce logiciel se distingue par sa grande flexibilité qui lui permet de simuler plusieurs procédés/applications à l'échelle industrielle/expérimentale). L'approche mathématique pour la minimisation de l'énergie de

Gibbs utilisée dans le logiciel FactSage est présentée dans la littérature [23] [24] [25]. Cette dernière ne sera pas discutée dans le présent mémoire. Cependant, il est important de dire que le logiciel FactSage permet la réalisation de nombreux calculs d'équilibres si les fonctions d'enthalpie et d'entropie de toutes les phases d'un système sont correctement représentées par des modèles thermodynamiques appropriés (modèle quasi-chimique par exemple [26]). Le cadre du présent mémoire propose donc un modèle thermodynamique utilisable par le logiciel FactSage qui permet la simulation de procédés expérimentaux pour la production de calculs prédictifs comparables à diverses mesures faites sur plusieurs types de coques. La grande innovation du présent modèle est l'absence de paramètres de modélisation de type ajustables (angl. « *fitting parameters* ») typiquement utilisés dans l'élaboration des fonctions enthalpiques et entropiques des phases à modéliser [27]. Le présent modèle a été développé en utilisant une approche théorique aussi prédictive que possible.

Le but du travail présenté dans ce mémoire est la production d'un modèle thermodynamique plus complet permettant le développement des fonctions thermodynamiques de l'enthalpie, de l'entropie et de l'énergie de Gibbs des cristallites de coke en fonction de la taille de cristallite $L_a(\text{nm})$ et de la composition chimique des cristallites en terme de soufre ou d'hydrogène. L'innovation du présent modèle la plus importante est l'élaboration d'un formalisme permettant de combiner l'effet chimique et l'effet structural pour la prédiction du comportement des cristallites de coques à plusieurs températures. Les principes présentés dans cette approche permettront éventuellement d'ajouter des impuretés additionnelles autres que le soufre et l'hydrogène lors de futurs travaux. Cependant, le modèle thermodynamique présenté dans ce mémoire ne portera que sur l'application du formalisme pour le système carbone pur, carbone-hydrogène et carbone-soufre. Le système combinant les espèces atomiques carbone-hydrogène-soufre ne sera pas couvert dans le présent travail et sera l'objet de futurs travaux. L'utilisation du présent modèle pour la prédiction des propriétés thermodynamiques des systèmes carbone/hydrogène et carbone/soufre servant au calcul des équilibres entre les cristallites de coke et les espèces gazeuses du système ternaire carbone/hydrogène/soufre (H_2 , CH_4 , H_2S , $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{S}$) sera très brièvement touchée dans le Chapitre 6.

L'objectif général de la recherche est donc la production d'un modèle thermodynamique applicable aux cristallites de coques qui tient compte de l'effet de la taille de cristallite, du contenu chimique en hydrogène et du contenu en soufre pour la production de calculs prédictifs sur

l'enthalpie et l'entropie des cokes. Ce modèle, implémenté dans le logiciel FactSage permettra d'estimer, à l'aide de la minimisation de l'énergie de Gibbs, les équilibres de phase entre les cristallites du coke et les espèces gazeuses pour différentes conditions de température, pression totale et teneur en soufre/hydrogène des cokes et ce pour une contrainte donnée sur la taille des cristallites (effet nanométrique de la taille des cristallites). Les objectifs spécifiques de la recherche sont de définir une nomenclature rigoureuse pour la définition de la structure des cristallites de coke et des espèces chimiques présentes dans ces dernières, l'élaboration d'une méthodologie thermodynamique pour le calcul de l'entropie et de l'enthalpie de ces cristallites et la comparaison des calculs du modèle avec des mesures expérimentales pertinentes, qui sont idéalement le plus près des conditions d'équilibre.

L'hydrogène a été introduit en premier lieu dans le présent modèle dû au fait que la chimie de la liaison de l'hydrogène dans les cristallites de coke est plus simple que celle d'autres éléments (comme le soufre par exemple). De plus, l'hydrogène est le premier élément majeur qui est retiré des cokes durant leur traitement thermique sous la forme de H_2 , CH_4 , H_2S et autres composés de types HAP (hydrocarbures aromatiques polycycliques). Finalement, il est rapporté dans une précédente étude expérimentale que le contenu en hydrogène d'un coke influence sa désulfurisation thermique [28]. Il est donc important que le présent modèle soit le plus complet possible en ce qui concerne l'ajout de l'hydrogène afin d'assurer un maximum de fiabilité lors du développement de l'effet de l'hydrogène sur la stabilité du soufre dans les cristallites (système carbone/hydrogène/soufre). Pour cette raison, le modèle thermodynamique appliqué au système carbone/hydrogène ne pourra être comparé qu'à des mesures expérimentales obtenues pour des cokes possédant un très faible contenu en soufre. Le modèle pour le système carbone/soufre ne pourra aussi être comparé qu'à des cokes ayant un très faible contenu en hydrogène pour la même raison. La modélisation thermodynamique de l'hydrogène (et du soufre) repose principalement sur le principe que l'ajout d'un atome libre d'hydrogène (ou de soufre) à la surface d'une cristallite change la nature chimique de cette dernière ce qui produit un effet sur l'enthalpie et l'entropie de toute la cristallite et sur les atomes à sa surface.

Le présent mémoire est organisé comme ceci : le Chapitre 1 présente une revue de la littérature pertinente; le Chapitre 2 présente la démarche utilisée dans le présent mémoire; le Chapitre 3 traite de la méthodologie employée pour la production du modèle; le Chapitre 4 présente l'article scientifique (soumis à la revue Carbon) traitant du développement du modèle pour le système

carbone/hydrogène; le Chapitre 5 présente l'article scientifique (soumis à la revue Fuel) sur le système carbone/soufre; le Chapitre 6 comporte une discussion générale sur le présent modèle.

De façon globale, ce mémoire est basé sur les deux articles scientifiques suivants :

ARTICLE 1 (correspondant au Chapitre 4) :

A size-dependent thermodynamic model for coke crystallites: the carbon-hydrogen system

Soumis à la revue Carbon et en processus de revision

ARTICLE 2 (correspondant au Chapitre 5):

A size-dependent thermodynamic model for coke crystallites: the carbon-sulfur system

Soumis à la revue Fuel

CHAPITRE 1 REVUE CRITIQUE DE LA LITTÉRATURE

Un bref survol de trois importants aspects pour la bonne compréhension du modèle est présenté dans ce chapitre. Cependant, il est important de clarifier que plusieurs aspects portant sur le développement du modèle ne seront pas présentés de nouveau dans ce chapitre, car ces derniers sont discuté de façon extensive dans les deux chapitres présentant les articles scientifiques produits dans le cadre du mémoire. Le Chapitre 4 présente le modèle de cristallite de coke appliqué au système carbone-hydrogène (article intitulé *A size-dependent thermodynamic model for coke crystallites: the carbon-hydrogen system*). Dans le Chapitre 4, une revue de la littérature est présentée pour les mesures expérimentales pertinentes pour les cokes contenant une quantité importante d'hydrogène et une quantité négligeable de soufre (par exemple, la déshydrogénation thermique des cokes à faible contenu en soufre) et pour le comportement controversé à haute température des carbones de type graphitique. De plus, tous les aspects permettant la définition formelle de la structure des cristallites de coke sont discutés de façon détaillée dans le Chapitre 4.

Pour cette raison, ces trois aspects ainsi que la revue de la littérature pour les choix concernant les paramètres physiques du modèle carbone-hydrogène ne seront pas discutés dans le Chapitre 1.

Le Chapitre 5 présente le modèle de cristallite de coke appliqué au système carbone-soufre (article intitulé *A size-dependent thermodynamic model for coke crystallites: the carbon-sulfur system*). Dans le Chapitre 5, une revue de la littérature portant sur les résultats de diverses expériences de désulfuration de coke est présentée et ne sera donc pas présentée dans ce chapitre. Pour la même raison, le choix des paramètres du modèle ne seront pas discutés dans ce chapitre.

La revue de la littérature supplémentaire portera sur trois grands aspects. Le premier aspect portera sur une revue de la structure des matériaux de carbone et les principales caractéristiques qui distinguent ces derniers en vue d'une analyse de leurs propriétés thermodynamiques. Par la suite, une brève revue portant sur la caractérisation des principes cinétiques de la transformation thermique des coques sera faite, car elle est nécessaire à l'analyse des données expérimentales utiles à la comparaison des prédictions du modèle, données utilisées dans les articles des Chapitres 4 et 5. Finalement, une précédente approche de modélisation thermodynamique des cristallites de coke sera discutée brièvement en mettant l'accent sur les différences et les similitudes entre cette précédente approche et celle appliquée pour le modèle présenté dans le cadre de ce mémoire.

1.1 Structure cristalline des coques graphitiques

La structure générale de tout matériau de type graphitique peut sommairement être représentée par la Figure 1.1. Les distances données dans la Figure 1.1 sont données pour des matériaux possédant un degré de graphitisation très grand (comme dans le graphite de taille infinie par exemple). La Figure 1.2 illustre le processus de graphitisation qui permet la transformation d'un matériau graphitisable en une structure possédant les dimensions de la Figure 1.1.

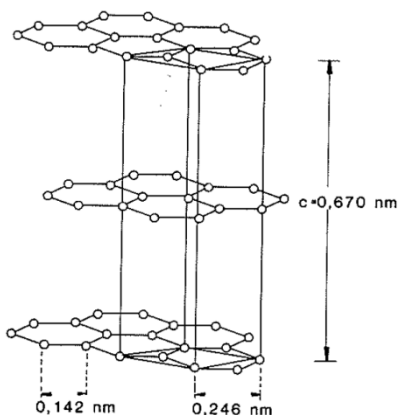


Figure 1.1: Configuration hexagonale du graphite (empilement ABAB)

Image tirée de [29]

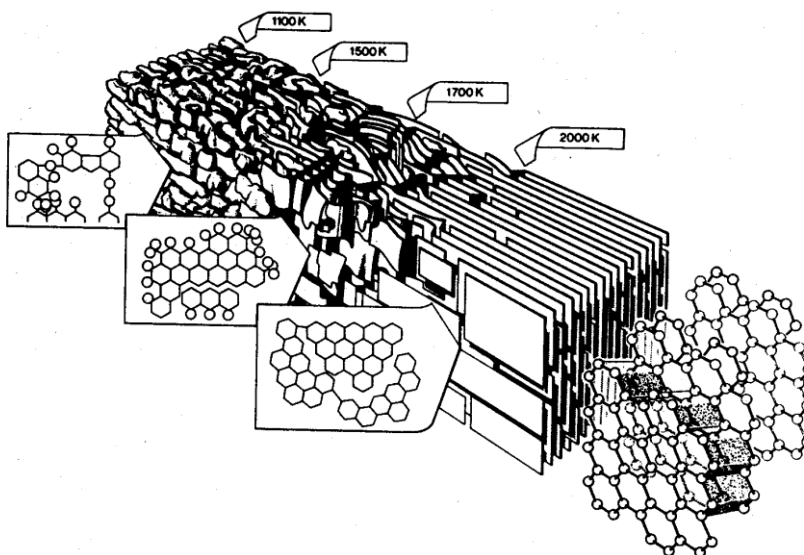


Figure 1.2 : Représentation graphique du processus de graphitisation

Image tirée de [30]

Cette structure a été proposée pour la première fois par Bernal [31], mais ce fût Franklin qui détermina plus en profondeur la structure et les propriétés des matériaux graphitiques [5] [6]. Cette structure est caractérisée par une forte anisotropie qui lui confère des propriétés chimiques et physiques particulières en comparaison aux autres matériaux existants [29]. Expérimentalement, le diamètre des plans individuels des cristallites est caractérisé par la mesure du paramètre L_a des cristallites tandis que le paramètre L_c caractérise la hauteur de l'empilement

des plans graphitiques [15]. Les atomes de carbones dans les anneaux hexagonaux sont connus comme étant liés de façon covalente par des liens carbone-carbone hybridés sp^2 . L'hybridation sp^2 entraîne l'apparition de liens pi délocalisés dans la structure ce qui a pour effet de stabiliser la structure graphitique par rapport à une structure organique totalement localisée [19] [32]. Cette délocalisation s'apparente à un effet de résonance des liens pi délocalisés semblable à la résonance de structures benzéniques. Pour une structure graphitique complète, l'espacement entre chaque plan hexagonal est connu comme valant 0.3354 nm [6]. Les plans individuels de graphite sont liés par des liaisons de type Van der Waals qui sont des liaisons beaucoup plus faibles que les liens sp^2 liant les atomes de carbone dans chaque plan. Il est rapporté que l'énergie des liens Van der Waals entre les plans de graphite est de l'ordre de $4.184 \text{ kJ mol}^{-1}$ [19]. À titre comparatif, les énergies d'un lien simple carbone-carbone et d'un lien double carbone-carbone sont respectivement de -368 kJ mol^{-1} et de -677 kJ mol^{-1} [33] justifiant une très forte anisotropie des propriétés générales de toutes structures graphitiques.

Outre la structure d'empilement ABAB, il est rapporté que les plans graphitiques peuvent être observés sous la structure d'un empilement de types rhomboédriques ABCABC [29]. Cependant, cet arrangement est connu comme étant thermodynamiquement moins stable, ce qui rend son étude moins intéressante dans le cadre de l'élaboration initiale d'un modèle thermodynamique pour les structures graphitiques. Pour cette raison, cet aspect ne sera pas traité dans le présent mémoire.

La complexité des structures de carbone ne se limite pas aux structures dites graphitisables. Les structures dites non-graphitisables sont caractérisées par un ordonnancement à deux dimensions contrairement aux structures graphitisables [5] [6] [29]. L'aspect critique distinguant les structures non-graphitisables est que cet ordonnancement est très stable et est même conservé suite à des traitements thermiques à très haute température (environ 3000 K). Un exemple de carbone dit non-graphitisable est le carbone vitreux qui possède une structure cristalline qui ne présente aucun ordonnancement distinguable de longue distance. Contrairement au graphite et aux carbones graphitisables (comme les cokes), les carbones vitreux sont caractérisés par une structure isotropique plutôt que par une structure anisotropique. Ceci fait en sorte que ces matériaux ont une faible perméabilité aux gaz et aux liquides. Les carbones dits non-graphitisables font partie de la famille des carbones non-graphitiques dû à l'absence d'un ordre cristallin dans la direction c des plans hexagonaux. Certains matériaux de carbone dit non-

graphitiques peuvent être graphitisés suite à un traitement thermique donné, mais tous les carbones non-graphitisables ne peuvent subir une telle transformation dans leur structure cristalline.

Selon le processus de graphitisation des carbones graphitisables [5] [29] [34] [35], un matériau peut être qualifié de mou (angl. *Soft Carbons*) si le processus de graphitisation de ce dernier s'effectue au moyen d'une mésophase fluide qui facilite la croissance de la structure graphitique dû à une plus grande facilité de mouvement des atomes de carbones durant le processus de croissance. La mésophase se caractérise sommairement par un milieu métastable durant la graphitisation qui facilite le réarrangement de toutes les molécules d'un carbone mou. Une graphitisation sans mésophase est caractéristique des carbones graphitisables dit durs (angl. *Hard Carbons*). Dans ce cas précis, la graphitisation s'effectue par polymérisation des structures graphitiques, créant un éventail beaucoup plus large de structures cristallines graphitiques que dans le cas d'une croissance par mésophase. Certains carbones durs peuvent posséder une structure graphitique semblable à celles des carbones mous suite à un traitement thermique donné. Cependant, d'autres carbones durs ne vont pas ou presque pas se graphitiser dû à la présence de molécules liants les cristallites entre elles (molécules contenant de l'oxygène, du soufre ou de l'azote par exemple). Ceci nuit fortement au processus de graphitisation. De façon approximative, les cokes pétrochimiques font partie des carbones dits mous (*soft carbons*) et les anthracites et les cokes métallurgiques font partie des carbones dits durs (*hard carbons*). Les matériaux de carbone graphitiques produits à partir de matériaux à faible teneur en hydrogène (comme les cokes métallurgiques par exemple) présentent le plus souvent une structure dure et difficilement graphitisable [5]. Ceci est expliqué par le fait que les carbones mous ont souvent une structure moins poreuse due au fait que la graphitisation de ces derniers s'effectue au travers de la mésophase qui améliore grandement la mobilité atomique. Le mécanisme de graphitisation par mésophase a été étudié de façon détaillée et est principalement gouverné par la perte des chaînes latérales organiques ainsi que des atomes latéraux individuels d'hydrogène des composés aromatiques des cokes (peut être approximé comme les cristallites de cokes). Ce processus amène à un réarrangement des diverses molécules dans le matériau de carbone qui permet la transformation du matériau de base en une mésophase complexe, puis en coke et finalement en coke graphitisé (si le processus est assez intense en termes de température et d'une durée assez

longue, en graphite synthétique) [36]. Les détails du processus de graphitisation sont cependant difficiles à définir.

Un autre type de matériau de carbone rapporté est le carbone amorphe [37]. Ce dernier est caractérisé par l'absence de tout ordonnancement à longue distance dans sa structure. Les matériaux amorphes les plus souvent rencontrés sont les noirs de carbone (angl. *carbon black*) qui sont souvent constitués d'une phase amorphe importante contenant des proportions variables de liaisons sp^3 (semblable aux liaisons dans le diamant) et de liaisons sp^2 (semblable aux liaisons dans une structure graphitique) qui définissent l'ordonnancement à courte distance de la structure amorphe. L'importance de l'ordonnancement dans ce matériau détermine fortement les propriétés physiques et électriques de ce dernier.

Cependant, la majeure partie des matériaux de carbone utilisés en industrie (autre que la combustion simple) est de type graphitisable. La pratique la plus couramment utilisée est de produire les matériaux graphitiques à partir d'un matériau non-graphitique, mais cependant graphitisable (au moyen d'un traitement thermique). Puisque les matériaux graphitiques obtenus suite au traitement thermique intense présentent une structure fortement semblable au graphite, le terme graphite artificiel est couramment utilisé pour les caractériser. Il est important de stipuler que le processus de graphitisation ne permet pas l'obtention d'une structure graphitique 100% identique au graphite et ce même à haute température. Il apparaît donc logique que le présent mémoire ne discute que de la modélisation de ces carbones graphitisables puisque ces derniers présentent le plus grand intérêt immédiat. Une future extension du modèle pourrait inclure les matériaux de carbone plus complexes afin d'étendre potentiellement la portée du modèle.

Principalement à cause de son grand intérêt technique, le processus de graphitisation a été extensivement discuté dans la littérature scientifique [29] [38] [39] [40]. Étant donné sa grande complexité et le fait que seulement certains aspects de ce dernier peuvent servir à mettre en contexte le modèle thermodynamique proposé, un bref aperçu du processus est simplement discuté. Les matériaux de carbone graphitisables sont composés de diverses phases complexes possédant chacune leur propre stabilité thermodynamique. Lors d'un traitement à haute température, plusieurs processus simultanés (croissance des cristallites du coke ou dégazage du soufre par exemple) ont lieu permettant ultimement de transformer la structure initiale du coke graphitisable en une structure plus ou moins graphitique (qui est plus stable

thermodynamiquement). Une caractéristique clé du changement de structure dans les matériaux graphitisables est que l'intervalle de température où a lieu la transformation est très large et que le processus précis de croissance des structures graphitisables dépend d'une multitude de facteurs. Un exemple clé d'un des impacts du processus de graphitisation est la transformation de l'ordre turbostratique de l'empilement des plans graphitiques (empilement de type plus ou moins aligné) à un arrangement parallèle et équidistant des plans de graphite [5] [6]. L'espacement typique moyen dans un ordre turbostratique est évalué à 0.344 nm. Le degré de graphitisation est souvent empiriquement défini par rapport au ratio de la différence de l'espacement moyen mesuré entre les plans de graphite et la différence maximale observée entre l'empilement graphitique et turbostratique [40].

Le mécanisme exact de la graphitisation est loin d'être défini. Cependant, une observation met en lumière un aspect clé du processus pour le présent modèle [40]. Il a été observé lors de la graphitisation de carbone mou que la fixation de brome entre les plans graphitiques coïncidait de façon facilement quantifiable au même moment que le processus de graphitisation débutait. Cette observation combinée avec l'absence de composés brome/carbone de type lamellaire confirme, selon l'interprétation de Maire et Mering [40] que la graphitisation est un processus interne s'effectuant entre chaque plan graphitique. Selon cette interprétation, le processus d'empilement des plans graphitiques est secondaire par rapport aux réactions internes s'effectuant entre les divers plans graphitiques. La Figure 1.2 est souvent employée dans la littérature pour illustrer le processus de graphitisation.

1.2 Études cinétiques sur le traitement thermique des cokes

Bien que le présent mémoire ne porte pas sur une étude cinétique sur les mécanismes/réactions se produisant lors du traitement thermique des cokes, il est tout de même intéressant de comprendre certains aspects derrière le sujet pour aider à faire le pont entre le présent modèle thermodynamique et l'application de ce modèle thermodynamique à la production de résultats comparables avec des mesures expérimentales qui dépendent en partie des aspects cinétiques. Pour ce faire, une brève revue sera faite sur les principes généraux de la cinétique de dégazage des matières volatiles présentes dans les cokes pétrochimiques lors de leur traitement thermique. Cette brève revue sera basée sur des précédents travaux étudiant beaucoup plus en détail la cinétique en question lors de ce type de traitement thermique [41] [42] [43]. Les principes

abordés ici permettront une meilleure compréhension lors de l'analyse comparative des résultats prédictifs du modèle thermodynamique traité dans ce mémoire et des résultats expérimentaux.

Dans les travaux rapportés [41] [42] [43], la cinétique du dégazage des matières volatiles a été étudiée pour les cokes verts typiquement utilisés lors de la production de cokes calcinés qui serviront à l'élaboration d'électrodes de carbone précuites typiquement utilisées dans le procédé de production d'aluminium. Lors du traitement thermique de ces cokes verts, plusieurs matières volatiles condensées sont dégazées. La représentation la plus simple de la composition chimique de ces matières volatiles est de les diviser en deux catégories. La première catégorie concerne les matières volatiles composées d'un mélange d'hydrocarbures lourds volatilisés. Cette première catégorie est souvent appelée matière condensable et est fortement liée à la famille des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP). La deuxième catégorie regroupe les matières non-condensables au-dessus de 25 °C et 1 atm, c'est-à-dire l'hydrogène (H_2) et le méthane (CH_4). Dû au grand intérêt pour le traitement thermique des cokes, plusieurs études expérimentales se sont portées sur l'analyse de la cinétique impliquée lors de ce genre de traitement. La technique expérimentale la plus souvent utilisée est la méthode thermogravimétrique pour analyser la cinétique du dégazage des matières volatiles des cokes [42].

L'analyse thermogravimétrique repose sur la mesure des variations de masses dans un échantillon donné en fonction du temps ou de la température, et ce, pour des taux de chauffe variables [44]. L'analyse expérimentale peut s'effectuer de façon intégrale c'est-à-dire que l'analyse sera basée sur la mesure de l'évolution de la masse de l'échantillon durant le traitement ou de façon différentielle c'est-à-dire en mesurant l'évolution de la première dérivée de l'évolution de la masse de l'échantillon. L'analyse thermogravimétrique classique peut s'effectuer à température constante où l'évolution de la masse de l'échantillon est mesurée dans le temps jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint. Cette méthode est généralement très longue à configurer expérimentalement. Cependant, il est possible que dans certains cas spécifiques qu'une telle méthode expérimentale pourrait permettre la mesure de l'équilibre thermodynamique de façon légèrement plus précise (selon l'importance du taux de chauffe employé). Une autre méthode rapportée est celle de mesurer l'évolution de la masse de l'échantillon pour une gamme donnée de températures en utilisant un taux de chauffe fixe dans le temps. Généralement, un processus expérimental donné utilisant un taux de chauffe constant suffisamment lent permet de considérer l'atteinte de l'équilibre thermodynamique suite au déroulement de l'expérience. L'utilisation d'un

taux de chauffe constant suffisamment lent est la méthode expérimentale rapportée dans les études cinétiques sur le dégazage des matières volatiles présentées dans ce chapitre [41] [42] [43]. L'utilisation d'un taux de chauffe constant est la méthode expérimentale utilisée pour la plupart des mesures expérimentales [3] [45] [46] [47] [48] [49] comparées aux calculs du modèle dans le Chapitre 4 (système carbone/hydrogène) et le Chapitre 5 (système carbone/soufre).

La revue des différentes méthodes de traitement des données des mesures expérimentales n'est pas pertinente au présent mémoire. Les modèles cinétiques et les modèles thermodynamiques se basent souvent sur des approches théoriques différentes dues au fait que les modèles thermodynamiques supposent l'atteinte de l'équilibre thermodynamique. De façon sommaire, l'équilibre thermodynamique implique souvent un processus généralement très lent et l'absence de limitation(s) cinétique(s) aux réactions chimiques en cours. Pour cette raison, les développements mathématiques et théoriques des équations de cinétique n'ont pas été étudiés. Il est cependant intéressant de présenter de façon très sommaire le principe derrière le traitement des données thermogravimétrique des travaux présentement à l'étude [41] [42] [43]. En supposant une représentation simplifiée et globale des réactions impliquées dans le dégazage des matières volatiles [42], l'équation ci-dessous est généralement utilisée pour modéliser la cinétique globale impliquée :

$$\frac{dX_i}{dt} = \frac{K_{0_i}}{a} \left[\exp\left(\frac{-E_{0_i}}{RT}\right) \right] (1 - X_i)^{n_i} \quad 1.1$$

Dans cette équation, X_i représente la fraction du composé i des matières volatiles qui est dégazé, n est l'ordre de la réaction. Le paramètre K_0 est le facteur pré-exponentiel, E_0 est l'énergie d'activation, T est la température et a est la vitesse de chauffage. En utilisant les courbes de thermogravimétrie, les paramètres E_0 , K_0 et n sont déterminés pour chaque condition expérimentale à l'étude (ex : taille de l'échantillon ou vitesse de chauffage) pour permettre la meilleure reproduction des données expérimentales. La détermination de ces paramètres ne fait pas partie du cadre de présent mémoire.

L'importance des études cinétiques pour le présent mémoire se révèle plutôt dans la comparaison qualitative entre le comportement prédit par le présent modèle thermodynamique et celui observé lors des études cinétiques. Par exemple, une observation importante pouvant être tirée des études

cinétiques présentement discutées [41] [42] [43] est la composition chimique des espèces gazeuses relâchées durant le dégazage ainsi que l'intervalle de température global où chaque espèce gazeuse est présente en quantité majoritaire. Il est donc rapporté que les premiers gaz observés sont des hydrocarbures lourds formés d'un mélange complexe de composés chimiques qui sont tous très semblables au chrysène ($C_{18}H_{12}$) [50]. Par la suite, à plus haute température, on observe le dégazage de méthane (CH_4) et finalement d'hydrogène (H_2). Lors de l'élaboration d'une quelconque approche thermodynamique, les températures précises des intervalles de température ainsi que l'évolution prédite thermodynamiquement des quantités massiques de chaque gaz devront qualitativement être en accord avec les principes observées durant les mesures expérimentales des études cinétiques (les taux de dégazage ne peuvent cependant pas être prédits par une approche thermodynamique). La comparaison précise entre les résultats numériques d'une analyse cinétique et thermodynamique dépendra principalement de la plausibilité de l'atteinte de l'équilibre thermodynamique lors des mesures thermogravimétriques. Une multitude de facteurs peuvent alors intervenir. Un exemple de ces facteurs est le taux de chauffe utilisé durant les expériences qui peut faire augmenter la température de dégazage initial d'environ 300 K si un grand taux de chauffe est utilisé (2820 K h^{-1}) par rapport à un faible taux de chauffe (21.4 K h^{-1}). Les Chapitres 4 et 5 qui discutent des articles scientifiques constituant ce mémoire présentent une analyse plus précise de ces observations qualitatives découlant des études cinétiques portant sur le traitement thermique des coques. Naturellement, les taux de chauffe plus faibles ont été favorisés par rapport aux taux de chauffe élevés, un modèle cinétique étant nécessaire pour compléter le modèle thermodynamique pour la prédiction des résultats de ces derniers.

1.3 Approche de modélisation thermodynamique précédente pour les cristallites de coke

Lors de la collecte des informations les plus pertinentes sur la modélisation thermodynamique des cristallites de coke, un travail en particulier faisant la revue des propriétés thermodynamiques des énergies de surfaces des cristallites de coques a été analysé en grands détails [17]. Ce précédent travail fait une revue en profondeur des connaissances thermodynamiques expérimentales pouvant être sommairement associées aux propriétés des cristallites de coke et propose une approche de modélisation pour représenter la stabilité des cristallites constituées

d'atome de carbone seulement. Bien que l'approche de modélisation de cette dernière étude diffère beaucoup de celle présentée dans ce mémoire, la présente section aura pour but de faire le point sur les principes de cette précédente approche afin d'introduire la modélisation thermodynamique du mémoire présenté ici et de mettre en contexte les avancements de la nouvelle approche.

Dans le précédent travail, il est dit que l'état standard du carbone est défini comme le graphite solide de taille infinie (graphite quasi-monocristallin). Cependant, il est difficile de quantifier précisément le critère de taille infinie et il arrive que l'état standard soit parfois mesuré pour des graphites polycristallins constitués de cristallites de très grandes tailles. Lors de précédents travaux expérimentaux, il a été rapporté que les graphites polycristallins possédaient une enthalpie de formation plus positive que celle du graphite quasi-monocristallin d'environ 280 J mol^{-1} [51] (donc moins stables thermodynamiquement). Cette différence d'énergie, qui est assez faible, a été initialement attribuée par les variations d'espacement entre les plans hexagonaux de cristallites observées entre les deux structures. Cependant, la précédente revue suggère plutôt que la différence d'enthalpie provient des énergies de surfaces des cristallites [17]. L'énergie de surface des cristallites de la précédente approche est conceptuellement similaire à la différence d'énergie libre de Gibbs d'un atome de carbone dans une cristallite de taille donnée calculée par le présent modèle du mémoire et l'énergie libre de Gibbs d'un atome de carbone dans une structure de graphite mono-cristallin de taille infinie.

L'auteur de la précédente étude [17] rapporte que l'interprétation du processus de graphitisation repose sur la stabilité thermodynamique des cristallites graphitiques. Il décrit la graphitisation comme la reconfiguration des cristallites vers un niveau d'énergie libre de Gibbs plus négatif (et donc plus stable thermodynamiquement). Le processus de graphitisation diminue fortement la surface des cristallites pour amener le système à un niveau de stabilité thermodynamique plus important. Le calcul de l'énergie de surface et de la stabilité des cristallites sont donc intimement liés.

La surface des cristallites se divise en deux types dans la précédente étude [17]. Le premier type de surface est la surface basale qui est définie comme la surface parallèle aux plans graphitiques. Le deuxième type de surface est la surface prismatique. Cette dernière est définie comme la surface perpendiculaire aux plans graphitiques (elle regroupe donc tous les atomes de surface

latéraux des plans de cristallites). La modélisation thermodynamique des deux surfaces est considérée comme nécessaire pour proprement estimer l'énergie de surface des cristallites. Dans la précédente étude [17], l'enthalpie et l'entropie de la surface basale sont présentées basées sur une étude théorique de l'enthalpie de cette surface à 0 K [52] et sur une estimation de la chaleur spécifique de la surface basale développée dans le cadre théorique de la précédente approche thermodynamique [17]. Les aspects théoriques derrière ces techniques de calcul ne font pas partie du cadre du mémoire, car la complexité des concepts physiques derrière ces dernières dépasse le présent modèle. L'aspect le plus important cependant de cette étude est la prédiction pour des températures autour de 2500-2600 K d'une énergie de surface basale négative pour les cristallites graphitiques. Selon la précédente étude, il serait donc prédit que les plans graphitiques auraient tendance à se séparer spontanément l'un de l'autre. L'auteur avance cependant que l'aspect le plus critique serait la prédiction d'une même tendance, mais pour la surface prismatique. Malheureusement, l'auteur n'avance pas avoir déterminé si une telle tendance existe pour la surface prismatique, dû principalement au fait que son approche considère une valeur arbitraire pour l'entropie de la surface prismatique. La prédiction d'une énergie de surface négative globale pour les cristallites de carbone, pour des températures très élevées (au-dessus de 2500 K) est discutée davantage dans le Chapitre 4 du présent mémoire.

En ce qui concerne le calcul de l'énergie de la surface prismatique, la précédente étude [17] rapporte que la surface prismatique a une contribution beaucoup plus importante à l'énergie de surface totale que la surface basale (de l'ordre de 5% environ). Ceci est dû au fait que l'auteur calcule la contribution de la surface prismatique en utilisant l'enthalpie très grande des liens carbone/carbone dans le graphite pour estimer cette énergie de surface. L'énergie d'un lien carbone/carbone est majoritairement dominante par rapport à l'énergie entre les plans graphitiques. Sommairement, la précédente étude propose le principe de calculer l'énergie de surface en brisant des liens carbone/carbone dans une cristallite initiale et que plus le nombre de liens carbone/carbone brisé est grand, plus l'énergie de surface est importante. Ce principe forme une des bases des chemins thermodynamiques pour l'enthalpie des cristallites de coke présenté dans ce mémoire.

La principale limitation de l'approche précédente est qu'elle simplifie plusieurs aspects thermodynamiques des cristallites graphitiques [17]. Principalement, l'auteur ne traite pas ou peu de l'effet de la taille des cristallites sur leur énergie de surface respective. De plus, deux éléments

importants pouvant poser problème sont la simplification de l'entropie des cristallites et la simplification des effets sur l'enthalpie au simple bris de liens carbone/carbone. En effet, l'auteur pose l'entropie de surface de tous les atomes de carbones sur la surface prismatique comme étant plus ou moins égale à l'entropie de surface des métaux liquides ($5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ [53]). Il fixe arbitrairement la valeur à $2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ pour ces estimations. Cette approche pour l'entropie est basée sur la considération que les atomes de carbones sur la surface prismatique sont plus contraints que les atomes métalliques liquides et donc que l'entropie de surface des atomes de carbone prismatiques devrait être inférieure à celle des atomes métalliques. La validité d'une telle approche est cependant discutable, car la nature des liaisons du carbone dans une cristallite est très différente de celle des métaux liquides. De plus, l'estimation de l'enthalpie basée simplement sur le bris de liens chimique peut donner une approximation plus ou moins adéquate de l'ordre de grandeur des énergies impliquées. Étant donné l'ordre de grandeur important des énergies impliquées dans les différentes quantités énergétiques, le fait de négliger tous les autres aspects physiques peut créer un biais qui empêche de trouver une valeur pour l'enthalpie de la surface prismatique qui soit comparable à la réalité expérimentale.

Finalement, la principale limitation de cette précédente approche est qu'aucune discussion n'est faite sur l'impact des impuretés chimiques sur le calcul de la stabilité des cristallites graphitiques (en plus du fait que cet impact n'est pas corrélé avec l'impact de l'effet nanométrique de la taille des cristallites L_a et L_c). C'est pour pallier à ces problèmes que le présent mémoire propose une nouvelle approche qui permettrait de beaucoup mieux traiter le calcul de l'enthalpie et de l'entropie du carbone dans des structures graphitiques (c.-à-d. cristallites de coke) et d'inclure l'effet des principales impuretés chimiques dans ces calculs. De plus, l'intégration de ce nouveau modèle dans le logiciel FactSage permettra de l'utiliser pour les calculs d'équilibres chimiques hétérogènes entre des cristallites de coke (de taille imposée) et les espèces de la phase gazeuse. Ce type de calcul ouvre la porte à la simulation des processus de déshydrogénation et de désulfurisation couplées que l'on retrouve non seulement dans les opérations de calcination des cokes pétrochimiques, mais aussi dans les opérations de cuisson des anodes de carbone (dans une moindre mesure) utilisées pour produire électrochimiquement de l'aluminium.

CHAPITRE 2 DÉMARCHE ET ORGANISATION GÉNÉRALE DU MÉMOIRE

L'objectif principal de la recherche est l'élaboration d'un modèle thermodynamique pour le calcul de l'enthalpie et de l'entropie des cristallites de coke pour diverses températures en fonction de trois propriétés clés des cristallites c'est-à-dire la taille des cristallites (hauteur L_c et largeur L_a), le contenu chimique en hydrogène et le contenu chimique en soufre. Cet objectif principal est le point central du présent mémoire et il a défini initialement la stratégie de recherche qui a permis la production des deux articles scientifiques présentés dans les Chapitres 4 et 5. L'organisation des deux articles suit exactement le raisonnement logique derrière l'organisation générale de la stratégie de recherche.

Avant d'être repris par l'auteur du présent mémoire, les bases de programmation du modèle des cristallites de coke ont été codé principalement par le Dr. Gunnar Eriksson dans les modules EQUILIB et PHASE DIAGRAM de FactSage (modèle 71) suite aux recommandations du Prof. Patrice Chartrand. Ces bases permettaient le calcul des propriétés thermodynamiques de l'enthalpie et de l'entropie des cristallites de coke (sans aucun contenu en hydrogène ou soufre) pour des valeurs de tailles données. Cependant, aucune paramétrisation théorique prédictive n'était disponible. Le modèle ne présentait donc que les équations de base permettant l'incorporation du CEF pour son utilisation dans les cristallites de coke. Ce modèle sans paramétrisation fait suite aux travaux d'exploration du Daniel portant sur la modélisation simplifiée du soufre dans les cristallites de coke (modélisation avec paramétrisation ajustable).

Philippe Ouzilleau et Aimen Gheribi ont par la suite proposé de développer une approche beaucoup plus prédictive afin de tenter de pallier à la quasi-impossibilité de modéliser le système carbone/soufre à l'aide d'une approche utilisant des paramètres ajustables. Au final, le modèle final produit principalement par Philippe Ouzilleau a été réalisé à l'aide d'une paramétrisation physico-chimique complète. Ce modèle est le fruit d'une collaboration extensive avec le coauteur Aimen Gheribi. La supervision du professeur Patrice Chartrand a permis de produire la forme finale du présent modèle. Cependant, l'essentiel de tous les aspects présentés dans le présent mémoire a été proposé et développé par l'auteur du présent mémoire dont les principales contributions (outre l'écriture des articles, la revue de la littérature et la production des résultats) sont l'élaboration des chemins thermodynamiques pour le calcul de l'enthalpie et de l'entropie

des cristallites, le choix des espèces chimiques et l'élaboration du possible scénario de dégraphitisation.

L'intérêt industriel de la présente recherche est centré sur la modélisation du comportement des cristallites de coke qui permet de reproduire avec une précision appréciable les mesures expérimentales obtenues lors de l'application de divers traitements thermiques sur plusieurs types de cokes. Il a été rapidement identifié que le soufre est l'impureté la plus critique pour les cristallites et son implantation dans le présent modèle a donc été jugée prioritaire. Par la suite, l'impact de l'hydrogène a aussi été identifié comme étant d'une grande importance, bien que les problématiques industrielles typiques des cokes ne soient souvent pas directement liées à l'hydrogène.

Bien que plusieurs bases théoriques du modèle actuellement présenté soient issues des données ou d'approches de modélisation bien connues, ce résultat a été le fruit d'un long travail de réflexion puisque la combinaison de ces bases ainsi que la façon dont elles sont utilisées n'ont jamais été tentées au meilleur de nos connaissances. Dans les débuts du modèle, il était impossible de prédire le succès ou l'échec d'une telle tentative de modélisation pour les cristallites de coke. Pour cette raison, la stratégie de recherche ayant été choisie au début du travail a été de diviser les aspects de la modélisation thermodynamique en deux systèmes binaires indépendants c'est-à-dire le système carbone/hydrogène et le système carbone/soufre. Il a été jugé que cette division maximiserait les chances de développer une approche thermodynamique prédictive et raisonnable, car le fait de séparer l'impact du soufre et celui de l'hydrogène permet une meilleure isolation de l'effet chimique de chaque impureté.

En effet, la chimie de l'hydrogène et du soufre dans le coke sont très différentes. Les aspects qui caractérisent ces différences sont discutés dans les Chapitres 4 et 5 du présent mémoire. La séparation de la chimie des deux impuretés majeures du modèle (hydrogène et soufre) s'est avérée tout à fait appropriée puisque les gammes de températures où la majorité des composés chimiques contenant de l'hydrogène évoluent et celles où les composés chimiques contenant du soufre évoluent sont séparées par un intervalle de température important d'environ 600 K (pour la majeure partie du contenu en soufre et en hydrogène des cristallites de coke, sans compter la contribution des matières volatiles condensables). La viabilité de la stratégie de recherche a donc été jugée suffisamment raisonnable pour que cette dernière soit appliquée. L'organisation du

présent mémoire et des deux articles de recherche regroupant tous les résultats des présents travaux est l'application directe de cette stratégie de division du système thermodynamique des cristallites de coke.

Le système carbone/hydrogène a été jugé comme étant un système relativement plus simple que le système carbone/soufre. Cette affirmation se base sur la structure électronique relativement plus simple de l'hydrogène. Cette simplicité diminue la complexité des configurations chimiques de cet atome dans les cristallites de coke. De façon globale, il a été estimé que le développement d'un modèle thermodynamique fondé sur la formation et le bris de liens chimiques serait plus facile à développer en considérant une chimie simple plutôt qu'une chimie complexe. Pour cette raison, il a été choisi de développer le modèle dans l'ordre décrit ci-dessous.

Initialement, le modèle carbone/hydrogène a été développé. Dans ce système, la thermodynamique des cristallites de coke contenant seulement des atomes de carbone et contenant des atomes de carbone et d'hydrogène a été développée simultanément. Les résultats de ce modèle ainsi que les principes théoriques de ce dernier sont présentés dans le Chapitre 4 du présent mémoire. Le Chapitre 4 est l'intégralité du premier article produit à l'aide des résultats de la présente recherche. Suite à la réalisation d'un modèle raisonnable pour les cristallites de coke dans le système carbone/hydrogène, le modèle thermodynamique portant sur le système carbone/soufre a été développé. Une grande partie des paramètres du modèle pour le système carbone/soufre (environ 75%) est partagée avec le système carbone/hydrogène. Une grande force du modèle présenté dans le cadre de ce mémoire est que tous les paramètres partagés sont totalement transférables d'un modèle à l'autre. La modélisation du système carbone/soufre est présentée dans le cadre du Chapitre 5 présent mémoire. Le Chapitre 5 est l'intégralité du second article produit dans le cadre du présent travail de recherche.

CHAPITRE 3 ASPECTS MÉTHODOLOGIQUES

La méthodologie du présent modèle est inspirée d'un modèle de sous-réseaux couramment employé pour la modélisation des fonctions thermodynamiques de diverses solutions solides ou pour des liquides ioniques. Ce modèle se nomme le *Compound Energy Formalism* (CEF). Le CEF fut formellement proposé pour la première fois par Hillert [54] et l'application du modèle a été élargie plus tard par Sundman [55]. Une des grandes forces de ce modèle est sa flexibilité et sa simplicité d'utilisation (lorsque comparé à d'autres modèles de disponible dans la littérature pour la modélisation thermodynamique de solutions). Des exemples d'application du CEF sont la modélisation thermodynamique des fonctions mathématiques de l'enthalpie et de l'entropie de phases intermétalliques dans le système binaire Co-Ti [56] et de diverses solutions solides dans le système ternaire Cr-Fe-S [57]. En ce qui concerne la modélisation thermodynamique des cristallites de coke, l'application du CEF à ce système précis s'apparente au développement d'une solution solide classique par le CEF, mais sans l'utilisation de termes d'excès de type Redlich-Kister pour le lissage des résultats. Seules les énergies de Gibbs des constituants de la solution contiennent des paramètres.

Initialement, le CEF était décrit de façon purement mathématique pour la production d'une relation analytique pour l'énergie de Gibbs des solutions contenant des sous-réseaux [58] qui correspondent à des sites cristallins d'une maille élémentaire. Définis de façon simplifiée, les sous-réseaux dans une solution donnée représentent l'ordonnement à longue distance (*Long Range Order* ou LRO) des composantes de la solution. Le CEF se base sur l'utilisation de termes mathématiques pour la modélisation de l'impact de l'augmentation d'une fraction de site pour une composante donnée dans un sous-réseau de la solution à modéliser. De plus, l'expression du mélange aléatoire est utilisée pour déterminer la contribution à l'entropie totale de la solution de l'entropie de configuration propre à chaque sous-réseau. Si le CEF est défini simplement à l'aide d'un seul sous-réseau, son expression mathématique se résume simplement au modèle de solution régulière (ou sous-régulière). Le développement mathématique du CEF peut être complexifié si l'utilisation de termes d'excès pour l'énergie libre de Gibbs de la solution s'avère nécessaire (par l'exemple l'utilisation de termes de type Bragg-William) pour modéliser l'écart à la régularité d'une solution donnée. Cependant, le présent modèle thermodynamique pour les cristallites de coke n'utilise aucun terme d'excès et ne fait appel qu'aux concepts de base du modèle CEF, soit l'énergie de Gibbs des constituants de la solution (appelés en anglais « *end-members* ») et

l'entropie de configuration dans le simple but de fournir un cadre théorique connu pour la définition des sous-réseaux. Pour cette raison, la présente méthodologie ne traitera pas des termes d'énergie de Gibbs en excès.

La méthodologie du CEF se base fondamentalement sur la définition de sous-réseaux dans une solution donnée où des espèces chimiques individuelles (aussi appelées composantes du sous-réseau ou « *end-members* ») se mélangeant de façon aléatoire. Une représentation couramment utilisée pour exprimer la distribution des espèces A , B , C et D sur deux sous-réseaux d'une solution (A et B sur le premier sous-réseau, C et D sur le deuxième) dont l'énergie de Gibbs est donnée par le CEF est la suivante [54] :

$$(A, B)_i(C, D)_j$$

Dans cette représentation, chaque groupement d'espèces (A, B) ou (C, D) représente un sous-réseau (sites cristallins précis) dans la solution globale possédant respectivement une stoechiométrie i ou j . Le modèle suppose que les espèces chimiques (composantes du sous-réseau) A et B sont présentes sur un sous-réseau et les espèces C et D sur un autre sous-réseau. Les symboles i et j représentent le nombre de sites associés à chaque sous-réseau de la solution, ce qui correspond à une stoechiométrie molaire d'un sous-réseau par rapport à l'autre. Dans la représentation illustrée ci-dessus, le système peut être représenté par la Figure 3.1 à l'aide un carré réciproque ternaire (c'est-à-dire un plan rectangulaire qui respecte les stoechiométries i et j dans le système quaternaire A, B, C, D).

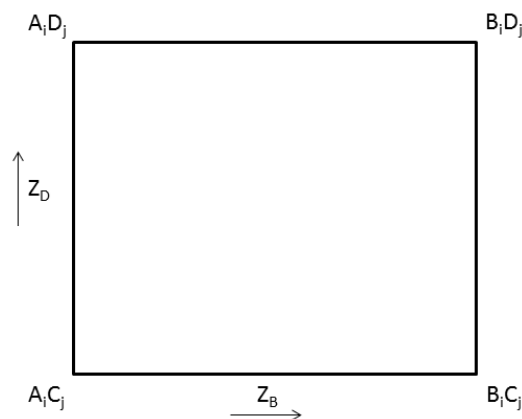


Figure 3.1: Représentation d'un système ternaire réciproque à deux sous-réseaux selon le CEF

Dans la figure précédente, les symboles Z_D et Z_B représentent respectivement la fraction molaire de l'espèce chimique D sur le sous-réseau $(D+C)$ (ou fraction de site) et la fraction molaire de l'espèce B sur le sous-réseau $(A+B)$. Puisque que chaque fraction de site est référée uniquement à son propre sous-réseau, la sommation de Z_A et Z_B ($Z_A=1-Z_B$) est l'unité. Il en va de même pour la sommation de Z_D et Z_C . L'utilisation du carré réciproque permet de mieux visualiser le sens des termes dans l'expression de l'énergie de Gibbs molaire de la solution à modéliser (sans terme d'excès).

$$g = Z_A \cdot Z_C \cdot g_{AC}^0 + Z_B \cdot Z_C \cdot g_{BC}^0 + Z_B \cdot Z_D \cdot g_{BD}^0 + Z_A \cdot Z_D \cdot g_{AD}^0 + i \cdot R \cdot T (Z_A \ln[Z_A] + Z_B \ln[Z_B]) + j \cdot RT (Z_C \ln[Z_C] + Z_D \ln[Z_D]) \quad 3.1$$

Dans l'équation ci-dessus, les termes g_{AiCj}^0 représentent l'énergie de Gibbs des composés de la solution où une seule espèce est présente dans chaque sous-réseau. Dans le cas présent (deux sous-réseaux et deux espèces par sous-réseau), il existe donc un total de quatre combinaisons possibles. Chaque combinaison de composantes du sous-réseau doit posséder sa propre énergie de Gibbs g_i^0 . Cette énergie de Gibbs g_i^0 peut être définie comme un paramètre arbitraire du modèle. Dans un cas hypothétique où la solution serait modélisée par un système possédant 3 sous-réseaux où 2 espèces chimiques existent respectivement dans chaque sous-réseau, un total de 8 combinaisons ($2 \times 2 \times 2$) possibles formerait la base du modèle à l'étude. Le cas idéal est de définir cette énergie g_i^0 à l'aide d'une base théorique physique dans le but de rapprocher le modèle final le plus près possible d'une représentation de la réalité. Le système quaternaire donné en exemple ici n'est qu'un exemple de l'application du CEF. Il peut exister des systèmes ayant plus de deux sous-réseaux et dans lesquels un nombre variable d'espèces chimiques peuvent se mélanger aléatoirement. L'énergie de Gibbs de chaque composant de la solution est liée à son enthalpie et son entropie. L'entropie est référencée par rapport à la troisième loi de la thermodynamique, soit $S_{0K} = 0$. L'enthalpie est référencée par rapport à l'enthalpie des éléments formant ce composant dans leurs formes stables chimiquement à 298.15 K et 1 atm.

L'utilisation du CEF dans le cadre du présent modèle pour les cristallites de coke se limite à ces aspects de la méthodologie généralement employée pour l'utilisation du CEF. Le CEF sert donc à estimer l'énergie de Gibbs de configuration du mélange des espèces qui forme les cristallites du coke. Ces aspects sont la définition du nombre des sous-réseaux de la solution, de la

stœchiométrie associée à chaque sous-réseau, de la nature des espèces chimiques se mélangeant aléatoirement dans chaque sous-réseau et la définition du g_i^0 de chacune de ces espèces. Tous ces aspects sont traités en détail dans les Chapitres 4 et 5 du présent mémoire. Sommairement, l'application du CEF pour les cristallites de coques serait faite à l'aide d'un modèle à trois sous-réseaux où des espèces chimiques contenant du carbone, du carbone et de l'hydrogène et finalement du carbone et du soufre vont se mélanger aléatoirement dans leurs sous-réseaux respectifs. L'utilisation de chemins thermodynamiques appropriés et d'hypothèses raisonnables sera faite pour estimer l'énergie de Gibbs g_i^0 de chaque combinaison d'espèces chimiques possible dans tous les sous-réseaux concernés. Il est important de noter que cette approche diffère de l'approche CALPHAD [27] qui consiste à définir les paramètres du CEF par optimisation mathématique de leurs valeurs afin de reproduire les données expérimentales des propriétés thermodynamiques et des équilibres de phases qui sont obtenues suite à une analyse critique de la littérature.

CHAPITRE 4 ARTICLE 1: A SIZE-DEPENDENT THERMODYNAMIC MODEL FOR COKE CRYSTALLITES: THE CARBON-HYDROGEN SYSTEM

Philippe OUZILLEAU¹, Aïmen E. GHERIBI¹, Gunnar ERIKSSON², Daniel K. LINDBERG³
and Patrice CHARTRAND^{1*}

¹ *Centre for Research in Computational Thermochemistry (CRCT) Department of Chemical Engineering*

École Polytechnique, C.P. 6079, Succursale "Downtown" Montreal (Quebec), Canada H3C 3A7

² *GTT-Technologies, D-52134 Herzogenrath, Germany*

³ *Åbo Akademi Process Chemistry Centre Inorganic Chemistry Åbo Akademi University, 20500 Turku Åbo, Finland*

ABSTRACT:

A model is presented for the development for the thermodynamic functions of enthalpy, entropy and Gibbs Energy for the elements carbon and hydrogen in coke crystallites, with varying degrees of graphitisation described by crystallite length L_a and crystallite height L_c . The model parameters are derived from known properties such as bond enthalpies and entropies of formation. A good agreement is obtained between the predicted thermal dehydrogenation of petroleum cokes and experimental data. The removal of hydrogen from idealized coke crystallites is predicted to occur mostly between 1100 and 1300 K. An agreement is also found in comparison of the predicted thermodynamic stability of coke relative to graphite with a previous experimental study. This stability is evaluated at $\approx 900 \text{ J g}^{-1}$ at temperatures between 950 and 1250 K and $L_a=10 \text{ nm}$. An open discussion is made for the possible existence of a de-graphitisation behavior for coke crystallites heated above 2585 K due to the prediction of a negative surface Gibbs energy for temperatures higher than 2585 K. This result seems to be supported by experimental observations of the emission of nanocrystallites during the heat treatment of graphite above that temperature.

4.1 Introduction

Carbon-based materials are an essential part of many key industrial processes (anodes in the Hall-Héroult process for example) and technical applications (carbon electrodes for Li batteries). Industrial carbon materials are most commonly found in the form of cokes, in which many impurities are present (most important impurities are sulfur and hydrogen) affecting their properties. One typical example is the increased difficulty encountered during the calcination of higher volatile matter content (higher overall hydrogen content) green cokes for the production of electrolysis anodes [7]. Coke is defined by IUPAC as a solid with a high content of elemental carbon possessing a non-graphitic crystalline structure which can be graphitised to various degrees by means of heat treatment [2] [5] [6]. Recent changes in the quality of the carbon available for the production of pre-baked anodes in the aluminum production process [1] are stimulating the development of a better understanding of the thermodynamic behavior of cokes over a wide range of temperature. Knowledge of the thermodynamic properties of coke crystallites (i.e. the ordered parts of cokes [3] [4]) such as the enthalpy and the entropy is not well defined in a consistent formalism at the moment.

The aim of this work is to produce a consistent thermodynamic model for the development of the enthalpy, entropy and Gibbs energy functions of coke with various crystallite sizes L_a (nm) when these cokes only consist of carbon and hydrogen atoms. Hydrogen was chosen as the first added element because it has a simpler chemical bonding in cokes compared to other elements (contrary to sulfur, for example). The most logical approach appeared to develop the pure carbon (this work), the carbon-hydrogen (this work) and the carbon-sulfur (future work) systems in sequence and treat the carbon-hydrogen-sulfur system on the basis of the three binary systems (future work). The addition of hydrogen before sulfur is important because more experimental data was found available for low sulfur cokes than for low hydrogen cokes. Moreover, the hydrogen content of a given coke influences its experimental desulfurization [28].

The paper is organized as follows. Section 4.2 will present the development of the model for the Gibbs energy of coke crystallites with hydrogen. Section 4.3 will present the main results obtained using the model with comparison to reported experimental work and discuss the impact of some key model parameters on the predictive calculations. Section 4.4 will discuss future perspectives.

4.2 Thermodynamic model for the Gibbs energy of carbon and hydrogen in coke crystallites

4.2.1 Generalities for the carbon/hydrogen idealized crystallites

The thermodynamic model for the coke crystallites is constructed according to the following hypotheses:

- 1) The geometric configuration of the crystallites is simplified to a maximum in such a way that it is dependent solely on L_a and L_c .
- 2) The extensive thermodynamic properties (H, S, and G) are modulated by variables related to crystallite sizes. For simplification, L_a and L_c , as defined in Figure 4.1, are chosen.
- 3) The parameters defining the Gibbs energies of the different species forming the crystallite are defined by precise thermodynamic paths using appropriate considerations. These paths are related to well-defined standard states. The standard state for carbon is considered to be carbon in the graphite state with an infinite size at 298.15 K and 1 atm. The standard state for hydrogen is monoatomic gaseous hydrogen species at 298.15 K and 1 atm (not the diatomic hydrogen gas species as explained in Section 4.2.4).
- 4) The only crystallographic sites available for atomic species other than carbon to be positioned in the lattice are on the edges of the crystallites. All other sites are assumed to consist of carbon atoms only.

Geometry of the idealized crystallite

In this Section, the nomenclature used for the model representation of a coke crystallite is defined. Previous work presented the structure of graphite as stacked planes of carbon atoms disposed in hexagonal nets [31]. The model assumes that carbon in coke and in graphite is configured in a similar way, but with finite horizontal and vertical dimensions. Accordingly and for sake of simplicity, the crystallites are assumed to be configured as shown in Figure 4.1.

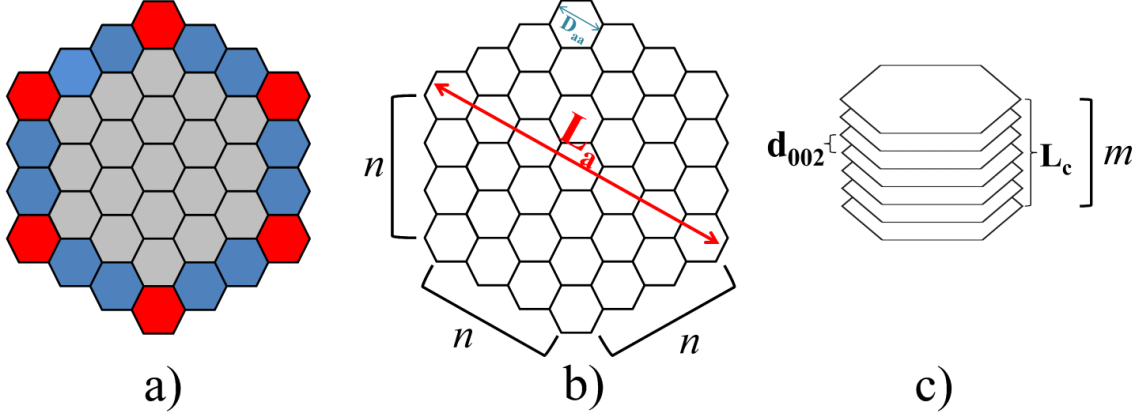


Figure 4.1 : Idealized crystallite representation used in the model

a) idealized “hexagonal” plane with $n=4$ showing the positions of the C_{4_3} sites (Red hexagons), the C_{5_4} sites (Blue hexagons) and the C_{6_6} sites (Gray hexagons); b) crystallite size L_a and n parameters; c) crystallite height L_c and d_{002} from the stacking of m planes.

This representation is similar to a previous assessment on the modelling of coke crystallites [4]. In Figure 4.1, L_a and L_c give the dimensions of the assumed idealized crystallite geometry, d_{002} is the interplanar distance between two graphene-like planes, n is the number of hexagonal sites present on each side of the idealized crystallite hexagonal plane and m is the number of stacked graphene-like planes. The model assumes that a predefined range of L_a is associated with a given integer value of n , related to the lattice constants at 298.15K and 1 atm. Eq. 4.1 gives the lower value of each of these ranges.

$$(L_a)_n = D_{AA-lattice} \cdot ((2 \cdot n) - 1) \quad 4.1$$

In Eq.4.1, $D_{AA-lattice}$ is defined as the graphite lattice constant (at 298.15K and 1 atm) for A-A carbon atoms on the plane parallel to the L_a direction (Figure 4.1b). The value used in the model is 0.2461 nm [59] [60]. $D_{AA-lattice}$ is defined in Figure 4.1b.

Finally, an idealization consisting in $L_c \approx L_a$ was used to simplify the relationship between L_a and L_c . This simplification is very useful because it allows a comparison with experimental data if the only available structural information for the crystallite dimensions is L_c . This hypothesis ($L_c \approx L_a$) was previously used for the simulation graphitic crystallites XRD measurements [4]. It is important to point out that this assumption can be adjusted in future developments of the model

to account for the experimental non-ideality of the relationship between L_a and L_c in coke crystallites [61] [62].

Sublattice sites and site mass balance

The key concept in the idealized crystallite model is the division of graphene-like planes into 3 different types of sites as shown in Figure 4.1a: The $C6_6$ sites (*gray*), the $C4_3$ sites (*red*) and the $C5_4$ sites (*blue*). These 3 types of sites are forming 3 “sublattices”. These sites are identified using the general form Ci_j where i is the number of carbon atoms shared with neighboring sites and j is the number of neighboring sites. For example, a $C4_3$ hexagon is surrounded by three neighboring sites, so that $j=3$. Also, 4 atoms of carbon within the site are shared with other neighboring sites, making $i=4$.

Equations 4.2 to 4.4 give the number of sites for a given value of n (derived from the L_a intervals of Eq. 4.1) and m . The variable for the number of sites is of the form q_Ci_j .

$$q_C6_6 = m \cdot (3 \cdot n^2 - 9 \cdot n + 7) ; \text{number of } C6_6 \text{ sites per crystallite} \quad 4.2$$

$$q_C5_4 = m \cdot 6 \cdot (n - 2) ; \text{number of } C5_4 \text{ sites per crystallite} \quad 4.3$$

$$q_C4_3 = m \cdot 6 ; \text{number of } C4_3 \text{ sites per crystallite} \quad 4.4$$

Equations 4.2 to 4.4 are valid for $n \geq 3$ ($L_a \geq 1.23 \text{ nm}$), which is a minimum value for the model.

General definition of chemical species mixing on sublattice sites

It is assumed that chemical species (also referred to as “sublattice species”) are mixing on their respective sublattice ($C6_6$, $C5_4$ or $C4_3$ sites). The general name used to identify these sublattice species is the following:

$$Ci_j - \left(\frac{X}{3} \right) \left(\frac{Y}{2} \right) \left(\frac{Z}{1} \right)$$

The Ci_j term specifies the type of site occupied by the chemical species ($C6_6$, $C5_4$ and $C4_3$), the X, Y and Z terms are chemical formulae used to describe the composition of the chemical species present on the site and the 3,2,1 integers values at the denominators refer to the number of

surrounding sites that share each chemical formula X , Y and Z respectively. Examples will be given in Section 4.2.2.

Elemental mass balance

Using the general principles described so far, it is possible to define the atom balance (N_k) in the idealized crystallite for any k atomic species (both for C and H in the present paper) using Eq. 4.5.

$$N_k = \sum_{C_{6_6}, C_{5_4}, C_{4_3}} q_{-Ci_j} \left[\sum_{(X_1Y_1Z_1), (X_2Y_2Z_2), (...)} y_{Ci_j - \left(\frac{X}{3}\right)\left(\frac{Y}{2}\right)\left(\frac{Z}{1}\right)} \cdot \left(qX_{-k} \cdot \frac{1}{3} + qY_{-k} \cdot \frac{1}{2} + qZ_{-k} \cdot \frac{1}{1} \right) \right] \quad 4.5$$

In Eq. 4.5, N_k is the total number of “ k ” atoms, $y_{Ci_j - \left(\frac{X}{3}\right)\left(\frac{Y}{2}\right)\left(\frac{Z}{1}\right)}$ is the site fraction of each previously defined chemical sublattice species $Ci_j - \left(\frac{X}{3}\right)\left(\frac{Y}{2}\right)\left(\frac{Z}{1}\right)$ defined as the number of Ci_j sites occupied by that species over the total number of sites of the same Ci_j type and the qX_{-k} , qY_{-k} and qZ_{-k} are constants representing respectively the number of each k atoms (or stoichiometry) in the chemical formulae X , Y and Z . q_{-Ci_j} is the number of sites for given n using Equations 4.2 to 4.4.

Overview of the thermodynamic model

The model considers that different sublattice species will be mixing on the C_{6_6} , C_{5_4} and C_{4_3} sites. Each sublattice species will be attributed a Gibbs energy (G_{Ci_j}) as a function of temperature. This Gibbs energy is divided into an enthalpy contribution (H_{Ci_j}) estimated from bond energies and a C_p function, and an entropy contribution (S_{Ci_j}) derived from bond entropies estimated from the entropy of formation of gaseous species:

$$G_{Ci_j} = H_{Ci_j} - T \cdot S_{Ci_j} \quad 4.6$$

$$H_{Ci_j}(T) = H_{Ci_j}(298.15 \text{ K}) + \int_{298.15 \text{ K}}^T C_p dT \quad 4.7$$

$$S_{Ci_j}(T) = S_{Ci_j}(298.15 \text{ K}) + \int_{298.15 \text{ K}}^T \frac{C_p}{T} dT \quad 4.8$$

The thermodynamic paths used to construct the numerical values of the enthalpy and the entropy of the different sublattice species will be explained in Sections 4.2.4 and 4.2.5 respectively.

In order to manage the configurational entropy arising from the mixing of sublattice species, the Compound Energy Formalism (CEF) [54] [55] is used as a base thermodynamic model, without using excess Gibbs energy terms. The equilibrium mole fractions of sublattice species on their respective C6₆, C5₄ and C4₃ sites is calculated by Gibbs energy minimisation techniques at constant T , P , and moles of carbon and hydrogen, also constrained by fixed L_a and L_c values. These Gibbs energy minimisation calculations can also involve a gas phase, with carbon and hydrogen base species like H₂, CH₄, C₁₈H₁₂, ect., to estimate coke + gas equilibria.

The CEF requires the definition of “end-members” which correspond to every unique combination of species occupying the C6₆, C5₄ and C4₃ sites. If 1 chemical species can occupy the C6₆ sites while 3 chemical species can populate the C5₄ sites and 2 chemical species can populate the C4₃ sites, then $1 \times 3 \times 2 = 6$ end-members must be defined from this combination of sublattice species. Each end-member has a Gibbs energy function ($G_{C6_6-\left(\frac{X}{3}\right)\left(\frac{Y}{2}\right)\left(\frac{Z}{1}\right):C5_4-\left(\frac{X}{3}\right)\left(\frac{Y}{2}\right)\left(\frac{Z}{1}\right):C4_3-\left(\frac{X}{3}\right)\left(\frac{Y}{2}\right)\left(\frac{Z}{1}\right)}$) calculated from the Gibbs energy of its three constituting sublattice species ($G_{Ci_j-\left(\frac{X}{3}\right)\left(\frac{Y}{2}\right)\left(\frac{Z}{1}\right)}$) and the 3 sublattice stoichiometry factors (q_{C6_6} , q_{C5_4} , q_{C4_3}):

$$G_{C6_6-\left(\frac{X}{3}\right)\left(\frac{Y}{2}\right)\left(\frac{Z}{1}\right):C5_4-\left(\frac{X}{3}\right)\left(\frac{Y}{2}\right)\left(\frac{Z}{1}\right):C4_3-\left(\frac{X}{3}\right)\left(\frac{Y}{2}\right)\left(\frac{Z}{1}\right)} = q_{C4_3} \cdot G_{C4_3-\left(\frac{X}{3}\right)\left(\frac{Y}{2}\right)\left(\frac{Z}{1}\right)} + q_{C5_4} \cdot G_{C5_4-\left(\frac{X}{3}\right)\left(\frac{Y}{2}\right)\left(\frac{Z}{1}\right)} + q_{C6_6} \cdot G_{C6_6-\left(\frac{X}{3}\right)\left(\frac{Y}{2}\right)\left(\frac{Z}{1}\right)} \quad 4.9$$

Gibbs energy functions

The molar Gibbs energy of the idealized crystallite per mole of crystallite derived from the Compound Energy Formalism (CEF) [54] [55] is given by Eq. 4.10.

$$(G_{crystallite})_{n=i} = \left\{ \sum_{Ci_j-(X_1Y_1Z_1), (X_2Y_2Z_2), (...)} \left[y_{C6_6-\left(\frac{X}{3}\right)\left(\frac{Y}{2}\right)\left(\frac{Z}{1}\right)} \cdot y_{C5_4-\left(\frac{X}{3}\right)\left(\frac{Y}{2}\right)\left(\frac{Z}{1}\right)} \cdot y_{C4_3-\left(\frac{X}{3}\right)\left(\frac{Y}{2}\right)\left(\frac{Z}{1}\right)} \left(G_{C6_6-\left(\frac{X}{3}\right)\left(\frac{Y}{2}\right)\left(\frac{Z}{1}\right):C5_4-\left(\frac{X}{3}\right)\left(\frac{Y}{2}\right)\left(\frac{Z}{1}\right):C4_3-\left(\frac{X}{3}\right)\left(\frac{Y}{2}\right)\left(\frac{Z}{1}\right)} \right) \right] \right\} \quad 4.10$$

$$+ \left\{ \sum_{C6_6, C5_4, C4_3} q_{Ci_j} \cdot RT \cdot \left[\sum_{(X_1Y_1Z_1), (X_2Y_2Z_2), (...)} y_{Ci_j-\left(\frac{X}{3}\right)\left(\frac{Y}{2}\right)\left(\frac{Z}{1}\right)} \ln \left(y_{Ci_j-\left(\frac{X}{3}\right)\left(\frac{Y}{2}\right)\left(\frac{Z}{1}\right)} \right) \right] \right\} [=] J (mol \text{ of crystallite})^{-1}$$

In Eq. 4.10, the $G_{C_{66}-(\frac{X}{3})(\frac{Y}{2})(\frac{Z}{1}):C_{54}-(\frac{X}{3})(\frac{Y}{2})(\frac{Z}{1}):C_{43}-(\frac{X}{3})(\frac{Y}{2})(\frac{Z}{1})}$ term represents the molar Gibbs energy at a given temperature $T(K)$ for a given end-member as defined previously. The CEF has already proved to be very good at predicting the properties of different kinds of substitutional and interstitial solid solutions [63] [56] [57]. The CEF assumes random mixing of sublattice species, belonging on a sublattice over all sites of this sublattice. Charged or neutral species are permitted to mix on a given sublattice but overall charge neutrality is imposed.

Also, in Eq. 4.10, the second line gives the configurational entropy associated to the random mixing of the chemical species on individual sites (i.e. configurational entropy), as defined by the CEF (R is the gas constant and T is the absolute temperature). No model parameters are associated to this configurational entropy.

Eq. 4.11 gives the molar Gibbs energy of the idealized crystallite per mole of carbon atom.

$$\left(G_{carbon-crystallite}\right)_{n=i} = \frac{\left(G_{crystallite}\right)_{n=i}}{\left(N_{carbon-crystallite}\right)} [=] J (mol\ of\ carbon)^{-1} \quad 4.11$$

In Eq. 4.11, the Gibbs energy per mole of carbon atoms is independent of the stacking of the planes since m is present in both the numerator and denominator part of the function (as a multiplying factor in the q_{Cij} functions defined by Equations 4.2 to 4.4). $N_{carbon-crystallite}$ is the total number of carbon atoms per crystallite calculated using Eq. 4.5.

4.2.2 Choice of the chemical species present on the sublattice sites of the Compound Energy Formalism (CEF)

In the proposed model, the final choice of equilibrium species is based on the typical edge structures encountered in graphite/graphene. Recent studies in the literature on the subject report the existence of several key structures, the most common being the zigzag and armchair edge structures [64] [65] [66] [67]. The present model assumes that the zigzag structure only appears on the C_{54} sites and the armchair structure is assumed to only appear on the C_{43} sites for the idealized crystallite under the constrained equilibrium conditions.

On $C6_6$ sites, only a single type of sublattice species (i.e. chemical species) is allowed to be positioned. Figure 4.2 illustrates how this chemical species is represented in the model. This species does not contain hydrogen atoms and is named $C6_6 - \left(\frac{C_6}{3}\right)\left(\frac{-}{2}\right)\left(\frac{-}{1}\right)$. Double carbon-carbon bonds are fully delocalized in this species, as in graphite, contributing to the intrinsic resonance.

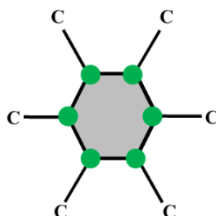


Figure 4.2 : The $C6_6 - \left(\frac{C_6}{3}\right)\left(\frac{-}{2}\right)\left(\frac{-}{1}\right)$ species;

Green circles represent carbon atoms that are individually shared between three neighboring sites

On $C4_3$ sites, two chemical species, $C4_3 - \left(\frac{C_2}{3}\right)\left(\frac{C_2}{2}\right)\left(\frac{C_2}{1}\right)$ and $C4_3 - \left(\frac{C_2}{3}\right)\left(\frac{C_2}{2}\right)\left(\frac{C_2H_2}{1}\right)$, are defined in the carbon/hydrogen idealized crystallite model. Other possible $C4_3$ sublattice species possessing carbon/hydrogen bonds with an orientation not parallel to the basal hexagonal plane of the idealized crystallite were not considered (for example $C4_3 - \left(\frac{C_2}{3}\right)\left(\frac{C_2}{2}\right)\left(\frac{C_2H_4}{1}\right)$) because the orientation of the chemical bond could result in a modification between the interactions of the individual carbon planes. For the same reason, the bonding of large organic molecules was not considered in the final choice of chemical species, but they can potentially be added in a future development. Figure 4.3 illustrates how the chosen chemical species are represented by the model (bonding which resulted in less stable structures at equilibrium at constant number of moles of C and H were not considered).

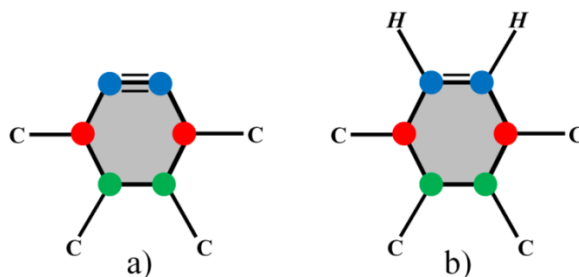


Figure 4.3 : a) $C4_3-\left(\frac{C_2}{3}\right)\left(\frac{C_2}{2}\right)\left(\frac{C_2}{1}\right)$ species; b) $C4_3-\left(\frac{C_2}{3}\right)\left(\frac{C_2}{2}\right)\left(\frac{C_2H_2}{1}\right)$ species;

Green circles represent carbon atoms that are individually shared between three neighboring sites. Red circles represent carbon atoms that are individually shared between two neighboring sites. Blue circles represent carbon atoms that are proper to the main site. The carbon/carbon single bonds between the red and blue carbon atoms are localized bonds.

To complete the electronic orbital of these two species, a localized triple bond between the two edge carbon atoms (*blue*) is formed for the $C4_3-\left(\frac{C_2}{3}\right)\left(\frac{C_2}{2}\right)\left(\frac{C_2}{1}\right)$ (Figure 4.3a) and a localized double bond is formed for the $C4_3-\left(\frac{C_2}{3}\right)\left(\frac{C_2}{2}\right)\left(\frac{C_2H_2}{1}\right)$ (Figure 4.3b). Other types of bonding were found to result in a less stable structure at equilibrium using the approach developed for this model. For example, in the case of the $C4_3-\left(\frac{C_2}{3}\right)\left(\frac{C_2}{2}\right)\left(\frac{C_2}{1}\right)$ (Figure 4.3a), replacing the triple bond between the *blue* carbon atoms with a double bond and the two single bonds between the *blue* and *red* atoms with double bonds would result in a complete bonding states for all carbon atoms. However, this new chemical species was found to be energetically less stable by $\sim 250 \text{ kJ mol}^{-1}$. As the two chosen species on $C4_3$ sites have localized double or triple bonds and localized single bonds (between the blue and red carbon atoms only), these species are believed to be less graphitic, which will impact our choice of thermodynamic paths for their enthalpy (Section 4.2.4) and entropy (Section 4.2.5).

On $C5_4$ sites, the model considers that three sublattice species can be present under the size constrained equilibrium conditions. These sublattice species are named $C5_4-\left(\frac{C_3}{3}\right)\left(\frac{C_2}{2}\right)\left(\frac{C^-}{1}\right)$ (Figure 4.4a), $C5_4-\left(\frac{C_3}{3}\right)\left(\frac{C_2}{2}\right)\left(\frac{C^+}{1}\right)$ (Figure 4.4b) and $C5_4-\left(\frac{C_3}{3}\right)\left(\frac{C_2}{2}\right)\left(\frac{CH}{1}\right)$ (Figure 4.4c). They all involve delocalized bonds around their edge carbon atom (*blue* atom in Figure 4.4) which we highlighted with dotted bonds in Figure 4.4. For this reason, we consider these 3 species to keep a

more graphitic nature, affecting our choice of thermodynamic paths for the enthalpy (Section 4.2.4) and entropy (Section 4.2.5).

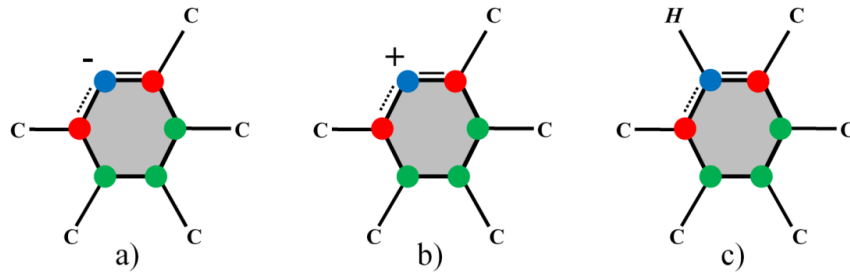


Figure 4.4 : a) $C5_4 - \left(\frac{C_3}{3}\right)\left(\frac{C_2}{2}\right)\left(\frac{C^-}{1}\right)$ species; b) $C5_4 - \left(\frac{C_3}{3}\right)\left(\frac{C_2}{2}\right)\left(\frac{C^+}{1}\right)$ species
c) $C5_4 - \left(\frac{C_3}{3}\right)\left(\frac{C_2}{2}\right)\left(\frac{CH}{1}\right)$ species;

Green circles represent carbon atoms that are individually shared between three neighboring sites. Red circles represent carbon atoms that are individually shared between two neighboring sites. Blue circles represent carbon atoms that are proper to the main site. The double bond in all figures drawn in the upper position is actually delocalized around the blue carbon atom.

For the chemical species on the $C5_4$ sites presented in Figure 4.4 a) and b), it is assumed that the edge atom (*blue*) takes an extra electron (electronic affinity) or gives (electronic ionization) its unbounded electron. In this way, the last electronic orbital of the edge carbon will be filled. Without this consideration, the bonding state of the carbon atom would be incomplete. Since the model developed here is based primarily on the effect of breaking and forming chemical bonds, a complete bonding state is required for all atomic species that are mixing. As stated before, the electronic neutrality of the whole crystallite is imposed by the model. This means that the model assumes that equal numbers of $C5_4$ sites (*blue*) gave or took an electron ($y_{C5_4 - \left(\frac{C_3}{3}\right)\left(\frac{C_2}{2}\right)\left(\frac{C^+}{1}\right)} = y_{C5_4 - \left(\frac{C_3}{3}\right)\left(\frac{C_2}{2}\right)\left(\frac{C^-}{1}\right)}$ in Eq. 4.10).

An important point must now be made on the choice of considering that $C5_4 - \left(\frac{C_3}{3}\right)\left(\frac{C_2}{2}\right)\left(\frac{C^-}{1}\right)$ (Figure 4.4a) and $C5_4 - \left(\frac{C_3}{3}\right)\left(\frac{C_2}{2}\right)\left(\frac{C^+}{1}\right)$ (Figure 4.4b) can randomly mix on the $C5_4$ sublattice. A reasonable argument can be made on the fact that no configurational entropy will be associated to these species due to the strong ordering of the positive and negative charged chemical species in an hypothetical idealized crystallite where only carbon atoms are present (no hydrogen

containing species are present). The inclusion of the configurational entropy could potentially overestimate the entropy of the $C5_4$ chemical species causing an error in the predictive calculations presented in Section 4.3. The main reason why the present model still considers that these two electronically charged species can randomly mix is the fact that this argument does not apply to the case where some $C5_{4-}\left(\frac{C_3}{3}\right)\left(\frac{C_2}{2}\right)\left(\frac{CH}{1}\right)$ species appears. It seems reasonable to assume that hydrogen containing chemical species randomly mixing on the $C5_4$ sublattice would eventually interact with the ordering of the charged species ultimately leading to high degree of disordering on the $C5_4$ sublattice. A future version of the model can include such ordering between species on the same sublattice using a quasichemical approach [26], but a simpler random mixing approach is used in this first version of the model.

However, it is possible to apply a simple modification to the thermodynamic equations presented above to completely remove the effect of this configurational entropy on the model results discussed in Section 4.3 for the pure carbon crystallites. Basically, we consider that the species $C5_{4-}\left(\frac{C_3}{3}\right)\left(\frac{C_2}{2}\right)\left(\frac{C^+}{1}\right)$ and $C5_{4-}\left(\frac{C_3}{3}\right)\left(\frac{C_2}{2}\right)\left(\frac{C^-}{1}\right)$ can be assumed to be one single chemical species named $C5_{4-}\left(\frac{C_3}{3}\right)\left(\frac{C_2}{2}\right)\left(\frac{C^{0.5+0.5-}}{1}\right)$, this entirely removes the effect of charge mixing on the total entropy. For the sole purpose of ensuring that our present model is as rigorous as possible, each result derived for the pure carbon system presented in Section 4.3 will be summarily compared to this hypothetical model where no configurational entropy of the pure carbon charged chemical species occurs.

4.2.3 Application of the Compound Energy Formalism (CEF) to coke crystallites

The application of the CEF model has been presented previously [54] [55] and will not be described in details in the present article. It is common in the CEF to represent the list of species mixing on the respective sublattices using a description similar to $(A;B;C)_x(D;E)_y(F;G;H)_z$ representation, where, A, B, \dots, H are chemical species, and x, y and z are the sublattice stoichiometric factors. Applied to our specific case, the same nomenclature gives the following expression:

$$\left[C5_4 - \left(\frac{C_3}{3} \right) \left(\frac{C_2}{2} \right) \left(\frac{C^-}{1} \right); C5_4 - \left(\frac{C_3}{3} \right) \left(\frac{C_2}{2} \right) \left(\frac{C^+}{1} \right); C5_4 - \left(\frac{C_3}{3} \right) \left(\frac{C_2}{2} \right) \left(\frac{CH}{1} \right) \right]_{(q-C5_4)}$$

$$\left[C4_3 - \left(\frac{C_2}{3} \right) \left(\frac{C_2}{2} \right) \left(\frac{C_2}{1} \right); C4_3 - \left(\frac{C_2}{3} \right) \left(\frac{C_2}{2} \right) \left(\frac{C_2 H_2}{1} \right) \right]_{(q-C4_3)}$$

$$\left[C6_6 - \left(\frac{C_6}{3} \right) \left(\frac{C_2}{2} \right) \left(\frac{C^-}{1} \right) \right]_{(q-C6_6)}$$

As stated in Section 4.2.2, charge neutrality is imposed. This means that the overall electrical neutrality of the crystallite is imposed by the model. The following equality must be respected in Eq. 4.10 of the model to respect the neutrality condition:

$$y_{C5_4 - \left(\frac{C_3}{3} \right) \left(\frac{C_2}{2} \right) \left(\frac{C^+}{1} \right)} = y_{C5_4 - \left(\frac{C_3}{3} \right) \left(\frac{C_2}{2} \right) \left(\frac{C^-}{1} \right)}$$

In the CEF, for our choice of sublattice species, 6 end-members can be defined (3 C5₄ sublattice species x 2 C4₃ sublattice species x 1 C6₆ sublattice species). The Gibbs energies of these 6 end-members are:

$$G_{C6_6 - \left(\frac{C_6}{3} \right) \left(\frac{C_2}{2} \right) \left(\frac{C^-}{1} \right) : C5_4 - \left(\frac{C_3}{3} \right) \left(\frac{C_2}{2} \right) \left(\frac{C^+}{1} \right) : C4_3 - \left(\frac{C_2}{3} \right) \left(\frac{C_2}{2} \right) \left(\frac{C_2 H_2}{1} \right)}, G_{C6_6 - \left(\frac{C_6}{3} \right) \left(\frac{C_2}{2} \right) \left(\frac{C^-}{1} \right) : C5_4 - \left(\frac{C_3}{3} \right) \left(\frac{C_2}{2} \right) \left(\frac{C^-}{1} \right) : C4_3 - \left(\frac{C_2}{3} \right) \left(\frac{C_2}{2} \right) \left(\frac{C_2 H_2}{1} \right)}$$

$$G_{C6_6 - \left(\frac{C_6}{3} \right) \left(\frac{C_2}{2} \right) \left(\frac{C^-}{1} \right) : C5_4 - \left(\frac{C_3}{3} \right) \left(\frac{C_2}{2} \right) \left(\frac{CH}{1} \right) : C4_3 - \left(\frac{C_2}{3} \right) \left(\frac{C_2}{2} \right) \left(\frac{C_2 H_2}{1} \right)}, G_{C6_6 - \left(\frac{C_6}{3} \right) \left(\frac{C_2}{2} \right) \left(\frac{C^-}{1} \right) : C5_4 - \left(\frac{C_3}{3} \right) \left(\frac{C_2}{2} \right) \left(\frac{CH}{1} \right) : C4_3 - \left(\frac{C_2}{3} \right) \left(\frac{C_2}{2} \right) \left(\frac{C_2}{1} \right)}$$

$$G_{C6_6 - \left(\frac{C_6}{3} \right) \left(\frac{C_2}{2} \right) \left(\frac{C^-}{1} \right) : C5_4 - \left(\frac{C_3}{3} \right) \left(\frac{C_2}{2} \right) \left(\frac{C^+}{1} \right) : C4_3 - \left(\frac{C_2}{3} \right) \left(\frac{C_2}{2} \right) \left(\frac{C_2}{1} \right)}, G_{C6_6 - \left(\frac{C_6}{3} \right) \left(\frac{C_2}{2} \right) \left(\frac{C^-}{1} \right) : C5_4 - \left(\frac{C_3}{3} \right) \left(\frac{C_2}{2} \right) \left(\frac{C^-}{1} \right) : C4_3 - \left(\frac{C_2}{3} \right) \left(\frac{C_2}{2} \right) \left(\frac{C_2}{1} \right)}$$

Eq. 4.9 is used to describe the Gibbs energies of the 6 end-members resulting from the chosen sublattice species calculated from the $G_{Cij - \left(\frac{x}{3} \right) \left(\frac{y}{2} \right) \left(\frac{z}{1} \right)}$ terms (Gibbs energy of the sublattice species). For sake of simplicity in the text, the sublattice species (i.e. chemical species) will be referred in this equivalent, simplified form:

$$\left[C5_4^-; C5_4^+; C5_4 H \right]_{(q-C5_4)} \left[C4_3; C4_3 H_2 \right]_{(q-C4_3)} \left[C6_6 \right]_{(q-C6_6)}$$

Using this simplified nomenclature, the same combinations (end-members) given just above as examples would be rewritten as follow:

$$G_{C6_6:C5_4^+:C4_3H_2}, G_{C6_6:C5_4^-:C4_3H_2}$$

$$G_{C6_6:C5_4H:C4_3H_2}, G_{C6_6:C5_4:C4_3}$$

$$G_{C6_6:C5_4^+:C4_3}, G_{C6_6:C5_4^-:C4_3}$$

The Gibbs energy functions for the various energy terms $G_{Cij-\left(\frac{x}{3}\right)\left(\frac{y}{2}\right)\left(\frac{z}{1}\right)}$ (simplified form G_{Cijk}) are defined with Equations 4.6, 4.7 and 4.8 and with the thermodynamic paths shown in Table 4.1. These thermodynamic paths will be described in Sections 4.2.4 and 4.2.5.

In Equations 4.6, 4.7 and 4.8, C_p is defined as the molar heat capacity function while $H_{Cij}(298.15\text{ K})$ and $S_{Cij}(298.15\text{ K})$ are respectively the enthalpy and entropy of the chemical species evaluated from the thermodynamic paths of Table 4.1 at 298.15 K and 1 atm. The molar heat capacity function for all sublattice species in the carbon/hydrogen system is considered to be defined with the molar heat capacity of monoatomic gaseous hydrogen and the molar heat capacity of graphite of infinite size. These specific thermodynamic properties were taken from a previous assessment [68]. The enthalpy and entropy of G_{C5_4H} and $G_{C4_3H_2}$ are elaborated below. In Equations 4.7 and 4.8, the heat capacity C_p describes the vibrational contributions to the enthalpy and entropy functions. The nomenclature used so far to describe the composition of each chemical species will be simplified to allow a clear and concise discussion of the thermodynamic paths used to obtain the enthalpy and entropy contributions of the above Gibbs energies in the present model. The simplified terms are stated in Table 4.1.

4.2.4 Enthalpy of sublattice species

As stated in Section 4.2.3, the terms G_{Cij} must be quantified by defining H_{Cij} and S_{Cij} . Since H_{Cij} and S_{Cij} are defined as state variables, thermodynamic paths can be used to estimate these terms. The reference states for the thermodynamic paths are defined as carbon in the form of infinite size graphite and monatomic neutral gaseous hydrogen at 298.15 K and 1 atm. The data for the reference states was taken from a previous assessment [68]. Monoatomic gaseous hydrogen is selected instead of diatomic gaseous hydrogen because it is assumed to bond to graphite as single free atoms.

The present idealized crystallite model assumes that it is possible to calculate the enthalpy and the entropy of any sublattice species by breaking or forming chemical bonds from an initial state (using the appropriate bond enthalpies). The model considers that two effects occur during the breaking/forming of chemical bonds of a given sublattice species. The two following assumptions describe how the model treats these two effects which also apply for the estimation of the entropy in Section 4.2.5:

- 1) When a chemical bond is broken in a chemical structure, an enthalpic (and entropic) effect occurs on the local area where the bond was broken in the sublattice species (for example, the area near the *blue* edge atom in Figure 4.4).
- 2) When a chemical bond is broken, a secondary effect occurs on the rest of the structure of the chemical species which modifies the enthalpy/entropy of the structure/environment of the entire sublattice species.

Experimental data on the bond enthalpies and other important enthalpies were found in the literature, based on the above assumptions. The various enthalpies that will be used to calculate the cumulative enthalpy variations of the thermodynamic paths are presented in Table 4.2. The bond enthalpy was first selected based on the atoms that were directly connected through the bond (assumption 1). However, the final choice was also based on the structure/neighboring environment that was found closest to the one in the chemical species (assumption 2). For example, a distinction was made between the carbon-hydrogen bond in an organic structure/environment (ΔH_{C-H}^{org}) and the same carbon-hydrogen bond in a graphitic structure/environment (ΔH_{C-H}). This method is judged reasonable for the calculation of the overall effect of breaking and forming chemical bonds on both the directly affected atoms and the overall structure. The various enthalpy paths for the $H_{C5_4^+}$, $H_{C5_4^-}$, H_{C4_3} , $H_{C4_3H_2}$ and H_{C5_4H} terms are presented in Table 4.1. The inter-planar cohesive energy is not included in these thermodynamic paths. The reference state of graphite includes this inter-planar cohesive energy and it is assumed that it does not change during the thermodynamic path.

In the case of a $C6_6$ chemical species, there is no enthalpy difference between the final carbon structure and the reference state. The $C6_6$ is also the starting point of the thermodynamic paths for the $C4_3$, $C5_4^+$ and $C5_4^-$ chemical species.

In the case of a C_{43} chemical species, two graphitic delocalized carbon bonds are broken to allow the initiation of the thermodynamic path. This is associated with the localization of the two delocalized electrons on the carbon atoms that were directly linked to these bonds and the formation of a triple bond from the pre-existing single carbon/carbon bond between these directly affected carbon atoms (accompanied with a hybridization change sp^2 to sp^1).

In the case of the C_{54}^+ and the C_{54}^- chemical species, the general thermodynamic paths are very similar to the C_{43} path. The only difference between the two paths is that the C_{54}^+ uses the ionization enthalpy of carbon and the C_{54}^- uses the electron affinity enthalpy of carbon to account for their charge differences relative to infinite size graphite. One graphitic carbon/carbon bond is first broken. This is associated with the localization of one delocalized electron. A double bond is then formed from a pre-existing carbon/carbon single bond (accompanied with change in the hybridization from sp^2 to sp^1). The edge carbon atom (*blue* atom in Figure 4.4) completes its bonding state by accepting or giving a free electron. Finally, the created double bond is delocalized as there is no energetic difference between putting the double bond on the upper and the middle position of the hexagonal structure of carbon.

In the case of the enthalpy of the C_4H_2 chemical species, the thermodynamic path is simply the creation of two carbon/hydrogen bonds to a pre-existing C_{43} chemical species (accompanied with a change in the hybridization from sp^1 to sp^2). However, the structure/environment where the bond is formed is assumed to be similar to the organic structure of isobutene, as the C_4H_2 chemical species lost its full resonance as discussed earlier. For this reason, the carbon/hydrogen enthalpy used is ΔH_{C-H}^{org} for the C_4H_2 chemical species.

In the case of the $C_{54}H$ chemical species, the thermodynamic path is primarily the simple formation of one carbon/hydrogen bond to a pre-existing C_{54}^+ (or C_{54}^-) chemical species (accompanied with a change of hybridization from sp^1 to sp^2). The most important difference from previous thermodynamic paths is that the charge from the C_{54}^+ and the C_{54}^- chemical species must be neutralised. To do so, a charge neutralisation step occurs. The reference monoatomic gaseous hydrogen atom possesses one free electron in its neutral state. This hydrogen atom must be modified to match the opposite charge of the C_{54}^+ and the C_{54}^- using respectively the electronic affinity enthalpy of hydrogen (ΔH_{EA-H}) and the first ionization enthalpy (ΔH_{FI-H}) of hydrogen. The resulting H^- and H^+ free gaseous hydrogen atoms both have

no incomplete electronic orbitals and have respectively the opposite charge of the $C5_4^+$ and the $C5_4^-$. The resulting H^- and H^+ free gaseous hydrogen atoms neutralise the charge of the $C5_4^+$ and the $C5_4^-$ by giving (or taking) one electron with the same energy that was used to form the H^- and the H^+ (meaning that the electronic affinity enthalpy of hydrogen ΔH_{EA-H} and the ionization enthalpy ΔH_{FI-H} of hydrogen are cancelled in the final thermodynamic path in Table 4.1). The carbon/hydrogen bond is then formed. However, the structure/environment where the bond is formed is assumed to be similar to the structure of graphite, because this species is still resonating. For this reason, the carbon/hydrogen enthalpy used is ΔH_{C-H} for the $C5_4H$ chemical species.

4.2.5 Entropy of sublattice species

Entropy estimations for carbon in non-graphitic forms can be very complex. Even the most advanced techniques can sometime only give a rough estimate based on the assumptions made to produce the final calculation. Based on this reasoning and to ensure a good level of consistency between the method used in the enthalpy and entropy thermodynamic paths, a method very similar to one developed in Section 4.2.4 for H_{Ci_j} is used for S_{Ci_j} . The reference states for the thermodynamic paths are defined as carbon in the form of infinite size graphite and monatomic neutral gaseous hydrogen at 298.15 K and 1 atm for the same reasons as stated in Section 4.2.4 [68]. The general idea behind the estimation of the entropy for the present model is that entropy is generated from the breaking of chemical bonds since it creates surface atoms. These atoms are less constricted and can vibrate more freely in the structure of the chemical species, resulting in positive variation of the overall entropy (generation of entropy). However, an important distinction must be made to differentiate how the model treats the entropy thermodynamic paths and the enthalpy thermodynamic paths. This difference is that no previous works were found in the literature for measurements or predictive calculations on the values of the bond entropies in various chemical structures/environments. For this reason, the following assumptions are used in the entropy thermodynamic paths.

- 1) When a chemical bond is broken in a chemical structure, an enthalpic (and entropic) effect occurs on the local area where the bond was broken in the chemical species.

- 2) When a chemical bond is broken, a secondary effect occurs on the rest of the structure of the chemical species which modifies the enthalpy/entropy of the structure/environment of the entire sublattice species.
- 3) The entropy of formation of simple gaseous organic molecules from gaseous monoatomic atoms can be used to estimate the effect of creating and breaking bonds on the entropy of chemical species without taking into account the effect on the entropy of the structure/environment of the chemical species around the concerned bonds.
- 4) The entropy of sublimation of an atom can be used to estimate the effect of modifying the structure/environment of a chemical species.

In Section 4.2.4, there was no need to distinguish the effect of assumption 1 and assumption 2 as the choice of the appropriate bond enthalpy in the appropriate structure/environment was considered to take into account these two effects. Since it is not possible to use the same approach here, the effect of breaking chemical bonds of the directly affected atoms (assumption 1) will be done independently from the effect on the structure of the chemical species. The entropy of formation of simple gaseous organic compounds will be used for assumption 1 and 3. The selected organic gaseous species are methane (CH_4) for the C-H bond, ethane (C_2H_6) for the C-C single bond, 2-pentene (C_5H_{10}) for the C=C bond and acetylene (C_2H_2) for the C \equiv C triple bond.

Eq. 4.12 presents the general form for the calculation of the entropies of formation of $\text{C}_x\text{H}_y(\text{g})$. This entropy of formation ($\Delta S_{F(i)}^0$) is not the standard entropy of formation ($\Delta S_{298.15\text{K}}^0$) from stable elements at 298.15K as the reference states of carbon and hydrogen in Eq. 4.12 were chosen as gaseous monoatomic carbon and gaseous monoatomic hydrogen at 298.15 K and 1 atm (values taken from prior assessment [68]). The gaseous organic C_xH_y compounds were chosen based on the simplicity of their chemical structure. Since the entropy of formation is calculated entirely in the gas phase and for compounds possessing a simple chemical bonding, it seems reasonable that this approximation method will give good estimates for the values of the bond entropies (without considering the effect on the structure of course). The calculation of the individual entropic term is presented in Equations 4.13 to 4.16.

$$\Delta S_{F(\text{C}_x\text{H}_y(\text{g}))}^0 = S_{\text{C}_x\text{H}_y(\text{g})}(298.15\text{ K}, 1\text{ atm}) - x \cdot S_{\text{C}(\text{g})}(298.15\text{ K}, 1\text{ atm}) - y \cdot S_{\text{H}(\text{g})}(298.15\text{ K}, 1\text{ atm}) \quad 4.12$$

$$\Delta S_{C-H} = \frac{\Delta S_{F(CH_4)}^0}{4} \quad 4.13$$

$$\Delta S_{C-C} = \left(\Delta S_{F(C_2H_6)}^0 - 6 \cdot \Delta S_{C-H} \right) \quad 4.14$$

$$\Delta S_{C=C} = \left(\Delta S_{F(C_5H_{10})}^0 - 10 \cdot \Delta S_{C-H} - 3 \cdot \Delta S_{C-C} \right) \quad 4.15$$

$$\Delta S_{C \equiv C} = \left(\Delta S_{F(C_2H_2)}^0 - 2 \cdot \Delta S_{C-H} \right) + S_{xs}^{C \equiv C} \quad 4.16$$

$\Delta S_{F(i)}^0$ is evaluated for methane (CH₄), ethane (C₂H₆), 2-pentene (C₅H₁₀) and acetylene (C₂H₂) at -430.4, -774.3, -1594.8 and -334.6 J·mol⁻¹·K⁻¹ respectively using previous assessments for the $S_{C_xH_y(g)}$ of the C_xH_y compounds [68] [69] [70]. For the carbon/carbon triple bond, acetylene was chosen because it is the only organic compound available containing a carbon-carbon triple bond that is gaseous at 298.15 K. Following the calculations of the carbon/carbon double bond, it is expected that the entropy change resulting from the formation of this triple bond will be under-evaluated. This is due to the fact that the triple bond in acetylene is surrounded by 2 hydrogen atoms, resulting in an overall structure/environment that possess a vibrational structure that is much less complex than the one used for the estimation of the carbon/carbon single bond and double bond (respectively ethane CH₄ and 2-pentene C₅H₁₀). A corrective factor, named $S_{xs}^{C \equiv C}$, is necessary to adjust the final value. The final value for the entropy of the carbon-carbon triple bond including the corrective factor should be higher than the entropy of the carbon-carbon double bond. The value of this corrective factor should normally be relatively close to the difference between the entropy of the single carbon-carbon bond and the entropy of a double carbon-carbon bond ($\Delta S_{C=C} - \Delta S_{C-C}$) times 2 as there are 2 extra pi bonds on a C≡C bond. The selected value is shown in Table 4.3 and amounts to roughly 10% of the value of other bond entropies. The final choice for the numerical value of this parameter is based on the results presented in Section 4.3.6.

Before presenting the thermodynamic paths for the entropy, the entropy of sublimation of carbon must be discussed. It is assumed that entropy of sublimation reported in the literature [68] for a carbon atom is the entropy generated when a surface atom leaves an infinite size graphite

structure. This entropy is positive as the resulting free carbon atom can vibrate more freely than the constrained atom in the graphite structure. However, the positive variation of entropy resulting from the sublimation is less positive than the simple breaking of the bonds. The model assumes that this is due to the fact that resulting graphite structure is modified by the sublimation of one of its surface atoms, resulting in a negative variation of the total entropy. This can be physically interpreted as if resonating double bonds in the graphite structure after sublimation are more constrained in the way they can resonate, resulting in a negative variation of the entropy of the structure/environment. The net entropy variation should however still be positive since the sublimation of atomic species generates a strong positive variation. This reasoning can be applied in a reverse way when taking a monoatomic carbon atom from the gaseous state to the graphitic state. A negative entropy variation is caused by the formation of the necessary bonds, but the resulting graphitic structure has more possibilities for the resonating double bonds, which cause a smaller, but non-negligible positive variation of the total entropy.

Table 4.1 presents the thermodynamic paths for the estimation of the entropy of the components of the present model. In these thermodynamic paths, the effect of electron delocalization is supposed to be negligible compared to the rest the entropy variations. The effect of the sp^2 to sp^1 bonding is also neglected for the same reason. In the case of a C_{66} chemical species, there is no entropy difference between the final carbon structure and the reference state. The C_{66} chemical species is the starting point of the thermodynamic paths of the C_{43} , C_{54}^+ and the C_{54}^- species.

In the case of a C_{43} chemical species, two carbon/carbon single bonds are broken to create surface atoms. Afterward, these two surface carbon atoms are removed using the entropy of sublimation. The entropy of sublimation is used to take into account the impact of the creation of the localized triple carbon/carbon bond on the structure/environment of the final C_{43} species. Simply put, the delocalized double bonds in the C_{43} structure will not be able to resonate as freely in the C_{43} structure because of this localized triple carbon/carbon bond. Afterward, the two carbon atoms are rebounded using the isolated bond entropies estimated at the beginning of Section 4.2.5 and presented in Table 4.3 (no effect on the structure/environment of the C_{43}).

In the case of the C_{54}^+ and the C_{54}^- chemical species, one carbon atom is completely removed from the rest of the structure by breaking two single isolated carbon/carbon bonds and one carbon/carbon double bond. This step has no effect on the structure/environment of the C_{54}^+ and

the $C5_4^-$. Afterward, the atom is rebounded to the structure using the negative value of the sublimation entropy of carbon. This is due to the fact that the final $C5_4^+$ and $C5_4^-$ structure/environment still possess a delocalized double bond around their edge atom (*blue* atom in Figure 4.4). This delocalized bond is located around an electronic charge (positive or negative) which is assumed to strongly increase the resonance of the double bonds in the $C5_4^+$ and $C5_4^-$, causing a strong increase in the final entropy of this chemical species. In Table 4.1, the numerical value for the entropy of the final $C4_3$ species is $\sim 2/3$ the numerical value for the entropy of the $C5_4^+$ and $C5_4^-$, which is consistent with the reasoning behind the thermodynamic paths.

In the case of the entropy of the $C4_3H_2$ chemical species, the starting point of the thermodynamic path is the $C4_3$ chemical species. Afterward, the two edge carbon atoms are removed from the structure by breaking two single isolated carbon/carbon bonds and one isolated triple carbon/carbon bond. Afterward, the two atoms are rebounded to the structure with the formation of all the necessary carbon/carbon isolated bonds and carbon/hydrogen isolated bonds. This step has no effect on the structure/environment of the $C4_3H_2$, as this effect was already estimated with the thermodynamic path of the $C4_3$ chemical species.

In the case of the entropy of the $C5_4H$, the starting point is the $C5_4^+$ (or $C5_4^-$) chemical species. To take into account the assumed negative variation on the entropy of the structure/environment of the $C5_4H$ caused by the combined removal of the positive (or negative) charge on the edge carbon atom and the formation of the carbon/hydrogen bond, the edge carbon atom and its two direct neighbors are removed using the entropy of sublimation. Afterward, the 3 carbon atoms are rebounded to the structure by forming the necessary carbon/carbon (4 single and 2 double carbon/carbon bonds) isolated bonds and one carbon/hydrogen isolated bond. The final structure/environment possesses a weaker resonance of the double bonds than the starting $C5_4^+$ (or $C5_4^-$) because of the electronic neutrality of the carbon atom linked to the hydrogen atom.

Table 4.1: Thermodynamics paths used to calculate the enthalpy and entropy of the various sublattice species in Eq. 4.9 and Equations 4.6 to 4.8

Sublattice Species (complete nomenclature)	Sublattice Species (simplified)	Thermodynamic path for the enthalpy H_{Ci_j}	Thermodynamic path for the entropy S_{Ci_j}
$C6_6 - \left(\frac{C_6}{3}\right)\left(\frac{-}{2}\right)\left(\frac{-}{1}\right)$	C6₆	$\frac{6}{3} \cdot H_{graphite}$	$\frac{6}{3} \cdot S_{graphite}$
$C4_3 - \left(\frac{C_2}{3}\right)\left(\frac{C_2}{2}\right)\left(\frac{C_2}{1}\right)$	C4₃	$\frac{11}{3} \cdot H_{graphite} - \frac{6}{3} \Delta H_{graphite\ C-C} - \frac{6}{3} \Delta H_{RS}$ $+ \frac{3}{3} (\Delta H_{C\equiv C} - \Delta H_{C-C}) + \frac{6}{3} \Delta H_{sp^2-sp^1}$	$\frac{11}{3} \cdot S_{graphite} - \frac{6}{3} \Delta S_{C-C} + \frac{6}{3} \Delta S_{C-sublim.}$ $+ \frac{3}{3} \Delta S_{C\equiv C} + \frac{6}{3} \Delta S_{C-C}$
$C5_4 - \left(\frac{C_3}{3}\right)\left(\frac{C_2}{2}\right)\left(\frac{C^+}{1}\right)$	C5₄⁺	$\frac{9}{3} \cdot H_{graphite} - \frac{3}{3} \Delta H_{graphite\ C-C} - \frac{3}{3} \Delta H_{RS}$ $+ \frac{3}{3} (\Delta H_{C-C} - \Delta H_{C-C}) + \frac{3}{3} \Delta H_{FI}$ $+ \frac{3}{3} \Delta H_{sp^2-sp^1} + \frac{3}{3} \Delta H_{RS}$	$\frac{9}{3} \cdot S_{graphite} - \frac{6}{3} \Delta S_{C-C} - \frac{3}{3} \Delta S_{C-C} - \frac{3}{3} \Delta S_{C-sublim.}$
$C5_4 - \left(\frac{C_3}{3}\right)\left(\frac{C_2}{2}\right)\left(\frac{C^-}{1}\right)$	C5₄⁻	$\frac{9}{3} \cdot H_{graphite} - \frac{3}{3} \Delta H_{graphite\ C-C} - \frac{3}{3} \Delta H_{RS}$ $+ \frac{3}{3} (\Delta H_{C-C} - \Delta H_{C-C}) + \frac{3}{3} \Delta H_{EA} + \frac{3}{3} \Delta H_{sp^2-sp^1} + \frac{3}{3} \Delta H_{RS}$	$\frac{9}{3} \cdot S_{graphite} - \frac{6}{3} \Delta S_{C-C} - \frac{3}{3} \Delta S_{C-C} - \frac{3}{3} \Delta S_{C-sublim.}$
$C4_3 - \left(\frac{C_2}{3}\right)\left(\frac{C_2}{2}\right)\left(\frac{C_2 H_2}{1}\right)$	C4₃H₂	$\frac{3}{3} \cdot H_{C4_3} + \frac{6}{3} \cdot H_{hydrogen} + \frac{6}{3} \cdot \Delta H_{C-H}^{org}$ $+ \frac{3}{3} (\Delta H_{C-C} - \Delta H_{C\equiv C}) - \frac{6}{3} \cdot \Delta H_{sp^2-sp^1}$	$\frac{3}{3} \cdot S_{C4_3} + \frac{6}{3} \cdot S_{hydrogen} - \frac{3}{3} \Delta S_{C\equiv C}$ $- \frac{6}{3} \cdot \Delta S_{C-C} + \frac{3}{3} \cdot \Delta S_{C-C}$ $+ \frac{6}{3} \cdot \Delta S_{C-C} + \frac{6}{3} \Delta S_{C-H}$
$C5_4 - \left(\frac{C_3}{3}\right)\left(\frac{C_2}{2}\right)\left(\frac{CH}{1}\right)$	C5₄H	$\frac{3}{3} \cdot H_{C5_4^{(-+)}} + \left(\frac{3}{3} \cdot H_{hydrogen} + \frac{3}{3} \cdot (\Delta H_{FI-H} ; \Delta H_{EA-H})\right)$ $- \frac{3}{3} \cdot (\Delta H_{EA} ; \Delta H_{FI}) - \frac{3}{3} \cdot (\Delta H_{FI-H} ; \Delta H_{EA-H})$ $+ \frac{3}{3} \cdot \Delta H_{C-H} - \frac{3}{3} \cdot \Delta H_{sp^2-sp^1}$	$\frac{3}{3} \cdot S_{C5_4^{(-+)}} + \frac{3}{3} \cdot S_{hydrogen} + \frac{9}{3} \Delta S_{C-sublim.}$ $+ \frac{12}{3} \cdot \Delta S_{C-C} + \frac{6}{3} \cdot \Delta S_{C-C}$ $+ \frac{3}{3} \Delta S_{C-H}$

In this table, ΔH_{FI-H} and ΔH_{EA-H} are respectively the first ionization and electronic affinity enthalpies of monatomic hydrogen.

Table 4.2: Model parameters for the enthalpy variations used in the thermodynamic paths in Table 4.1

Enthalpy Symbol	Enthalpy Description	Target Value (kJ mol ⁻¹)	Optimized Value (kJ mol ⁻¹)
$\Delta H_{\text{graphite } C-C}$	Delocalized carbon/carbon bond in graphite	-480.114 [19]	-468.608 ^{a)}
ΔH_{C-C}	Single carbon/carbon bond in graphite	-368.192 [33]	-368.192
$\Delta H_{C=C}$	Double carbon/carbon bond in graphite	-677.808 [33]	-677.808
$\Delta H_{C\equiv C}$	Triple carbon/carbon bond in graphite	-891.192 [33]	-891.192
ΔH_{C-H}^{org}	Organic carbon/hydrogen bond in isobutane	-400.400 [71]	-394.970 ^{b)}
ΔH_{C-H}	Carbon/hydrogen bond in graphite	-230.100 [72] ^{c)} -250.000 [73]	-230.100 ^{d)}
ΔH_{FI}	First ionization of carbon	1 086.455 [74]	1 087.840 ^{e)}
ΔH_{EA}	Electronic affinity of carbon	-121.780 [75]	-121.780
ΔH_{RS}	Resonance stabilization	-16.401 [32]	-16.401 ^{f)}
$\Delta H_{sp^2-sp^1}$	Carbon sp ² to sp ¹ hybridization change	-13.000 [76]	-13.000 ^{g)}
$\Delta H_{\text{Inter-planar}}$	Inter-planar cohesive energy	-4.184 [19]	-4.184

a) Model value adjusted to be consistent with [33] since a graphitic carbon/carbon bond should be close to 1/3 of a carbon/carbon double bond in graphite and 2/3 of a carbon/carbon single bond in graphite; b) Value slightly adjusted to fit available coke dehydrogenation data [48]; c) Calculated for a single C-H bond attached to an hexagonal carbon structure of 6 atoms; d) This value was selected because it takes into account the hexagonal structure of the crystallite; e) Value slightly adjusted to be consistent with other experimental data; f) Enthalpy associated with the delocalization of 1 electron in graphite; g) Estimated from the enthalpy difference of a C-H bond in a sp¹ carbon and a sp² carbon

Table 4.3: Model parameters for the entropy variations used in the thermodynamic paths in Table 4.1

Entropy Symbol	Entropy Description	Model Value ^{a)} (J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹)
ΔS_{C-H}	forming a single carbon/hydrogen bond in graphite	-107.6 ^{b)}
ΔS_{C-C}	forming a single carbon/carbon bond in graphite	-128.8 ^{c)}
$\Delta S_{C=C}$	forming a double carbon/carbon bond in graphite	-132.5 ^{d)}
$\Delta S_{C\equiv C}$	forming a triple carbon/carbon bond in graphite	-141.5 ^{e)}
$\Delta S_{C-sublim.}$	Entropy of sublimation for graphite considering the reaction C(graphite) \rightarrow C(gas) ^{g)}	152.4 ^{f)}
$S_{xs}^{C\equiv C}$	Corrective factor for carbon/carbon triple bond	-12.1 ^{h)}

a) Values assumed to be independent of T; b) Estimated with the ΔS_r^0 of methane from C(g) and H(g) (monoatomic carbon gas C(g) is the reference state in this case because ΔS_r^0 must be evaluated with gaseous reactants to remove the impact of phase transformation) ; c) Estimated with the ΔS_r^0 of ethane from C(g) and H(g); d) Estimated with the ΔS_r^0 of 2-pentene from C(g) and H(g); e) Estimated with the ΔS_r^0 of acetylene from C(g) and H(g); f) From [68]; g) note that the real entropy of sublimation of graphite is different than the value of 152.4 J mol⁻¹ K⁻¹ as graphite sublimates into a C(g), C₂(g), C₃(g),..., C_i(g) mixture. The value shown in this table was calculated as the entropy difference $[S_{C(gas, 298.15K, 1 atm)} - S_{C(graphite, 298.15K, 1 atm)}]$ h) correction factor for the estimation of the triple carbon/carbon bond, exact value adjusted to produce a more precise fixed point in Figure 4.14 as discussed in Section 4.3.6.

4.3 Results and discussion

Phase equilibrium can be computed by Gibbs energy minimization provided a Gibbs energy function is available for every potential equilibrium phases in the studied chemical system. The equilibrium calculations integrating the present model equations for coke crystallites in the carbon/hydrogen system were performed with the FactSage Thermochemical Software [22] [21].

For the C-H system, two phases are considered: the solid coke crystallites, with its Gibbs energy function described by Eq. 4.10, and an ideal gas phase containing the following molecular species: $\text{H}_2(\text{g})$, $\text{CH}_4(\text{g})$, $\text{C}_{18}\text{H}_{12}(\text{g})$ (chrysene), $\text{C}_{10}\text{H}_8(\text{g})$ (naphthalene), $\text{C}_6\text{H}_6(\text{g})$ (benzene), $\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$ (ethyne), $\text{C}(\text{g})$, $\text{C}_2(\text{g})$, $\text{C}_3(\text{g})$ and $\text{H}(\text{g})$. These species were selected because they represent, in the most plausible way, the experimental emission of volatile gas from green cokes. H_2 , CH_4 and $\text{C}_{18}\text{H}_{12}$ are easily identified experimentally in the gasified volatile matter as the main components [41] [42] [43] [50] [77]. The various thermodynamic properties of $\text{H}_2(\text{g})$, $\text{H}(\text{g})$, $\text{CH}_4(\text{g})$, C_2H_2 , $\text{C}(\text{g})$, $\text{C}_2(\text{g})$ and $\text{C}_3(\text{g})$ are taken from a previous assessment [68]. The thermodynamic properties of gaseous chrysene ($\text{C}_{18}\text{H}_{12}$), benzene (C_6H_6) and naphthalene (C_{10}H_8) are taken from a previous assessment [78]. This experimental gas phase composition is coherent with the predicted results for chemical composition in this work. Low temperature liquid or solid hydrocarbons are not considered, and carbon as graphite of infinite size is excluded from the following calculations as the crystallites are size constrained by L_a and L_c . The results derived from these constrained equilibrium calculations are compared to the relevant available experimental results.

4.3.1 Characterization of the hydrogen content of coke crystallites in the model

In real cokes, the total hydrogen content is distributed between an ordered part which are the coke crystallites [3] [4] [6] and another much less ordered phases similar to tars and often called condensed volatile matter. The operating conditions used to produce green cokes can impact the chemical species that are present in the various phases of the cokes. For example, cokes produced from the carbonization of specific coals possess a chemical composition different from green cokes produced from petrochemical processes [12] [49] [79].

The present work considers only the carbon/hydrogen system. For sake of simplicity in the comparison of model's predictions to experimental points using real cokes, low temperature green cokes are assumed to be constituted of 2 phases: crystallites and the condensed volatile matter phases (also referred to as "tars" in other works [50] [77]). The hydrogen and carbon atoms are assumed to be present in both phases in green cokes. Generally, the model predicts that cokes with low hydrogen content have their hydrogen content mostly localized on the crystallites, although a small amount of gaseous volatile matter can be predicted to appear at higher temperatures. For cokes with higher hydrogen content, a more important presence of volatile matter is predicted to appear at low temperature and low crystallite size. Generally, the condensed volatile matter is predicted to be unstable when the temperature of the system is higher than 500 K and when the crystallite size L_a ($L_a \approx L_c$) is above 2.705 nm ($n \geq 6$). This representation of hydrogen was necessary to account for the strong presence of volatile matter and hydrogen in green petroleum coke (typically between 9 and 21 wt. % for volatile matter [12] and between 3.5 and 5 % for hydrogen [49]). This assumption allows the model to account for the fact that the typical hydrogen content of experimental cokes before heat treatment is higher than the maximal amount of hydrogen that can be attached to idealized coke crystallites with the hydrogen bearing species presented in Figure 4.3 and Figure 4.4. This maximal amount of hydrogen is defined as the hydrogen content of idealized coke crystallite with *Fully Occupied Hydrogen Sites* (called FOHS condition) and it is presented in Figure 4.5. The FOHS hydrogen content is calculated using the mass balances for carbon and hydrogen atoms using Eq. 4.5 (results in Figure 4.5). This assumption allows the model to represent correctly the general principles behind the thermal degassing of hydrogen in cokes as experimentally observed [42] [43] [50]. This last aspect will be developed in Sections 4.3.3 and 4.3.4.

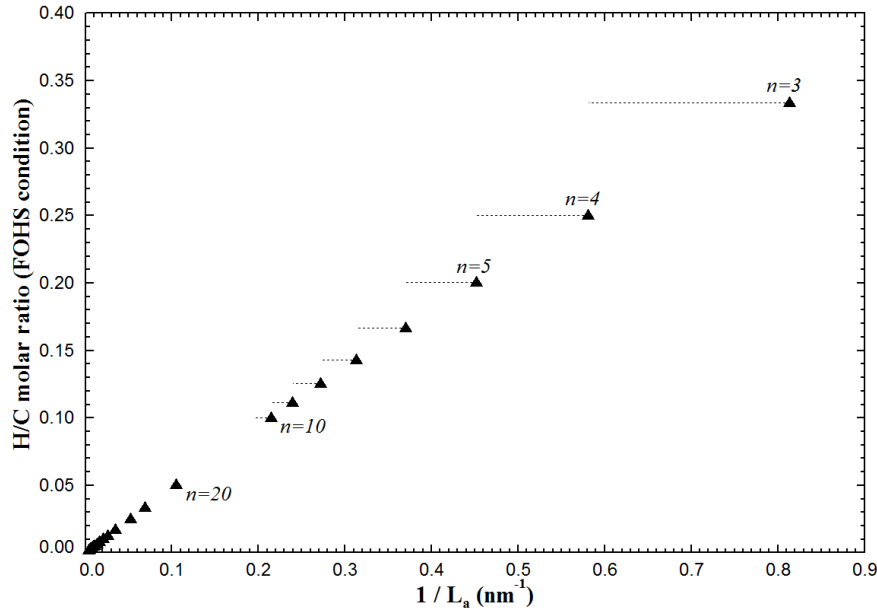


Figure 4.5 : Size dependence of the hydrogen content of idealized coke crystallites under FOHS condition;

Triangle symbols are the lower L_a values from the L_a range calculated with Eq. 4.1;

Mass balances calculated with Eq. 4.5; FOHS condition defined as

$$y_{C6_6-\left(\frac{C_6}{3}\right)\left(\frac{C_2}{2}\right)\left(\frac{C_H}{1}\right)} = y_{C5_4-\left(\frac{C_3}{3}\right)\left(\frac{C_2}{2}\right)\left(\frac{C_H}{1}\right)} = y_{C4_3-\left(\frac{C_2}{3}\right)\left(\frac{C_2}{2}\right)\left(\frac{C_2H_2}{1}\right)} = 1.0$$

4.3.2 Thermodynamic properties of coke crystallites under FOHS condition

The basic properties of the idealized coke crystallite presented in this section are the relative enthalpy and absolute entropy of the idealized crystallite with the maximal possible amount of surface hydrogen ($y_{C6_6-\left(\frac{C_6}{3}\right)\left(\frac{C_2}{2}\right)\left(\frac{C_H}{1}\right)} = y_{C5_4-\left(\frac{C_3}{3}\right)\left(\frac{C_2}{2}\right)\left(\frac{C_H}{1}\right)} = y_{C4_3-\left(\frac{C_2}{3}\right)\left(\frac{C_2}{2}\right)\left(\frac{C_2H_2}{1}\right)} = 1.0$ in Eq. 4.10).

This maximal amount of hydrogen was previously defined as the FOHS condition (hydrogen content of idealized crystallites with *Fully Occupied Hydrogen Sites*). Calculations for coke crystallites with no surface hydrogen ($y_{C5_4-\left(\frac{C_3}{3}\right)\left(\frac{C_2}{2}\right)\left(\frac{C^+}{1}\right)} = y_{C5_4-\left(\frac{C_3}{3}\right)\left(\frac{C_2}{2}\right)\left(\frac{C^-}{1}\right)} = 0.5$ and

$y_{C4_3-\left(\frac{C_2}{3}\right)\left(\frac{C_2}{2}\right)\left(\frac{C_2}{1}\right)} = y_{C6_6-\left(\frac{C_6}{3}\right)\left(\frac{C_2}{2}\right)\left(\frac{C_2}{1}\right)} = 1.0$ in Eq. 4.10) are also presented. These properties are calculated for cokes with no extra condensed volatile matter meaning that the hydrogen content is entirely located on the idealized crystallites.

Figures 4.6 and 4.7 present the crystallite size dependence of the enthalpy and entropy functions for idealized crystallites containing no chemically bonded hydrogen and idealized crystallites under FOHS condition. In Figures 4.6 and 4.7, it is assumed that the coke is composed purely of the idealized coke crystallites. The calculations in Figures 4.6 and 4.7 present the upper and lower values for the predicted variables. The data represented by triangles in these figures are the values for idealized coke crystallite under FOHS conditions. The data represented by circles indicate a coke in which no hydrogen is present. These figures give the values of the concerned thermodynamic properties at 300 K for various crystallite sizes L_a . It can be seen in Figure 4.7 that the addition of hydrogen predicts that the absolute entropy for coke crystallites under FOHS condition with L_a greater than 2.214 ($n \geq 5$) nm is lower than the absolute entropy of graphite. This prediction follows from the fact that the creation of C-H bonds strongly diminishes the overall entropy of the crystallite by changing the resonance of the double bonds on the surface chemical species, as stated in Section 4.2.5. A predicted minimal value for idealized coke crystallite under FOHS condition is observed in Figure 4.7 for L_a between 4.182 and 4.674 nm ($n = 9$). This minimal entropy value is 1.3388 J K^{-1} per mole of carbon atoms.

As discussed in Section 4.2.2, the impact of the configurational entropy of the chemical species $C5_{4-}\left(\frac{C_3}{3}\right)\left(\frac{C_2}{2}\right)\left(\frac{C^+}{1}\right)$ and $C5_{4-}\left(\frac{C_3}{3}\right)\left(\frac{C_2}{2}\right)\left(\frac{C^-}{1}\right)$ on the $C5_4$ sublattice on the predicted entropy of hydrogen free coke will be studied. Coke under FOHS condition is not studied as no configurational entropy is interfering in the calculation of the entropy (one chemical species per sublattice with FOHS). We consider that the species $C5_{4-}\left(\frac{C_3}{3}\right)\left(\frac{C_2}{2}\right)\left(\frac{C^+}{1}\right)$ and $C5_{4-}\left(\frac{C_3}{3}\right)\left(\frac{C_2}{2}\right)\left(\frac{C^-}{1}\right)$ can be assumed to be one single chemical species named $C5_{4-}\left(\frac{C_3}{3}\right)\left(\frac{C_2}{2}\right)\left(\frac{C^{0.5+.0.5-}}{1}\right)$. This entirely removes the contribution of the configurational entropy while keeping the overall contribution of the thermodynamic paths intact. For $L_a=1.5$ nm, the entropy of the pure carbon crystallite is then lowered by $\sim 1.25\%$ of the initial value with random mixing of the charges if the configurational entropy is artificially removed. For $L_a=10$ nm, the entropy is lowered by $\sim 1.5\%$. For $L_a=20$ nm, the entropy is lowered by $\sim 1.2\%$. The possible overestimation of the entropy by considering the configurational entropy of the charged species is found to have a very small impact on the final entropy value when compared to contributions of the thermodynamic paths.

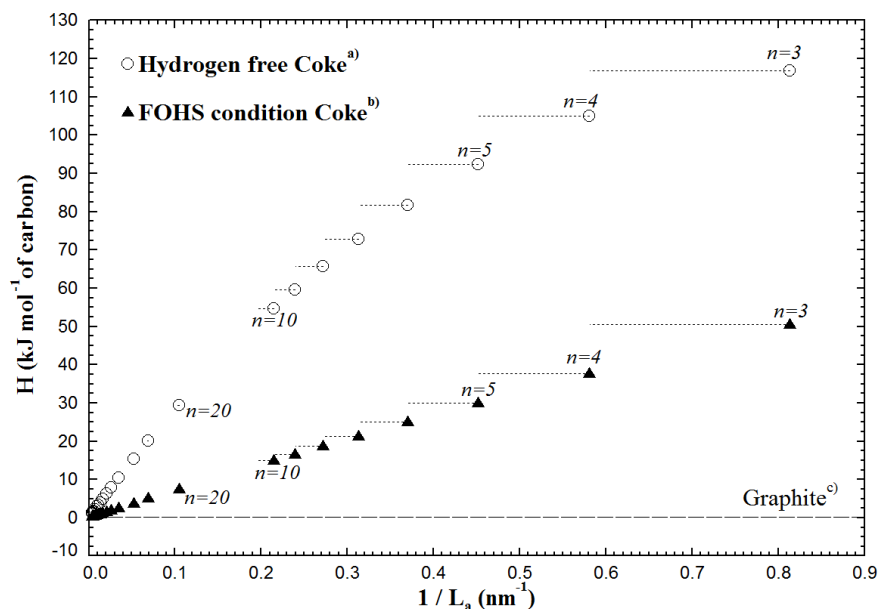


Figure 4.6 : Size dependence of the enthalpy of idealized coke crystallites under FOHS condition in comparison with graphite at 300 K;

Triangle and circle symbols are the lower L_a values from the L_a range calculated with Eq. 4.1
a) coke composed of 1 mol of carbon only; b) coke under FOHS condition for 1 mol of carbon;
c) enthalpy of graphite at 300 K [68].

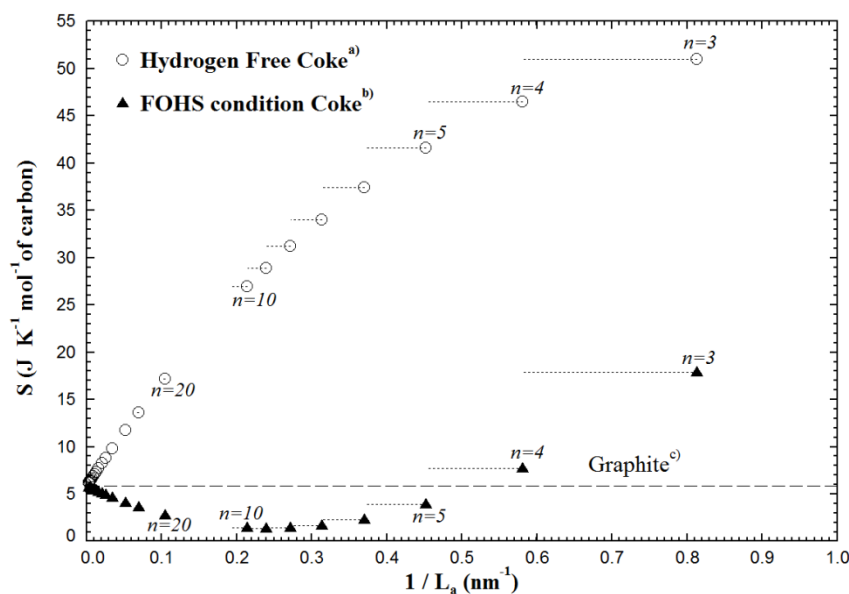


Figure 4.7: Size dependence of the entropy of idealized coke crystallites under FOHS condition in comparison with graphite at 300 K;

Triangle and circle symbols are the lower L_a values from the L_a range calculated with Eq. 4.1
a) coke composed of 1 mol of carbon only; b) coke under FOHS condition for 1 mol of carbon;
c) entropy of graphite at 300 K [68].

4.3.3 Phase diagrams for the carbon/hydrogen system with idealized coke crystallite and volatile matter for various L_a

Gibbs energy minimization techniques can be used to compute phase diagrams at thermodynamic equilibrium for the carbon/hydrogen system by considering the size constrain for the idealized coke crystallites. Infinite size graphite is not allowed to be part of the equilibrium phase assemblage in these calculations, as the crystallites are size constrained. It is known that coke does not easily graphitise at temperatures below 1500 K [17] [61] [62]. Since the volatilisation of both the condensed volatile matter phase and the surface-bonded hydrogen of coke crystallites occur almost entirely below 1500 K [49], the consideration that L_a does not change by major amounts for heat treatments between 500 and 1500 K is deemed reasonable for the production of the following phase diagrams.

Another important consideration concerns the equilibrium between the condensed volatile matter phase (tar) and the idealized coke crystallite. In Section 4.3.1, the concept that hydrogen was present in the overall coke in both phases was explained. The tar gas phase composition after volatilization was analysed in previous experimental work and was determined to consist of 14 different PAHs (polycyclic aromatic hydrocarbons) [41]. Considering the lack of information on many of the thermodynamics properties of these relatively complex hydrocarbons, the present thermodynamic model for the idealized coke crystallite with the addition of hydrogen assumes that the tar gas composition consists only of the PAH chrysene, $C_{18}H_{12}$. This hypothesis was already used in a previous attempt at developing a kinetic model for the removal of the volatile phase in coke [50]. Chrysene was previously stated as a good candidate to represent the tar fraction in equilibrium calculations [77]. The thermodynamic properties of this chrysene gas are also readily available in the literature [78].

The solid tar fraction was not included in the phase diagrams of Figures 4.8 to 4.11 because it was observed experimentally to decompose thermally at temperature close to 450 K (using a low heating rate of 21.4 K h^{-1}) [42]. Another experimental study reported that this decomposition temperature could be found between 700 and 800 K [43]. All the heating rates reported by Kocaefe et al. were reported to be much higher (2820 K h^{-1}). The calculated phase diagrams presented in Figures 4.8 to 4.11 are produced with the assumption that thermodynamic equilibrium is attained for every temperature and hydrogen content, and for a fixed crystallite size

L_a . The decomposition temperature of 450 K for the solid tar is more representative of the thermodynamic equilibrium between the tar and the crystallites because this measure was obtained through the use of a slow heating rate which means that the assumption of thermodynamic equilibrium is more plausible. The current model will require additional consideration of the thermodynamic properties of the tar to extend the application of the model to calculations for coke at temperatures lower than 500 K. The model calculations are compared to high temperature applications of cokes in this work so this consideration is not interfering with the predictive results.

H₂, CH₄ and chrysene form the bulk of the gas phase composition for low values of L_a (less or equal to 2.705 nm i.e. n lower than 6). H₂ and CH₄ form the bulk of the gas phase composition for higher values of L_a and chrysene is also not present for these values of L_a (higher than 2.705 nm i.e. $n \geq 6$). The hydrogen content under thermodynamic equilibrium conditions (T, P) of the idealized coke crystallites is defined as the hydrogen content for *Gas Equilibrated Crystallites* (GEC condition).

For all phase diagrams, three equilibrium zones can be distinguished. The very low hydrogen region labelled “Coke Crystallites” is characterized by single-phase idealized coke crystallites described thermodynamically by the current model. The hydrogen content in this zone is assumed to be entirely formed of hydrogen atoms located on the idealized crystallites (no tar is present), but at content below FOHS. The higher hydrogen region labelled “Gas Phase” is the single phase gas composed of the above mentioned species. The middle region labelled “Coke and Gas Phase” is characterized by the presence of idealized coke crystallites in equilibrium with gasified volatile matter. As a Gibbs energy minimization technique is used, all calculated partial pressures respect the equilibrium constants of reactions involved between gaseous chemical species.

Figure 4.8 is the calculated C-H phase diagram when the idealized crystallites of the coke are constrained in sizes with L_a values between 1.230 nm and 2.705 nm corresponding to values of n of 3, 4 and 5 (n defined in Figure 4.1). Figure 4.9 is the zoom in the carbon rich region showing the zone of stability of single phase coke crystallites, with the same conditions as in Figure 4.8. Figure 4.10 is like Figure 4.8, but for L_a values between 2.706 to 44.52 nm (the curves presented in Figure 4.10 correspond to values of n of 6, 10, 20 and 90). Also, in Figure 4.10, the equilibrium phase boundary of the gas phase for infinite size graphite is superimposed for

comparison purposes. Figure 4.11 is the zoom in the carbon rich region showing the zone of stability of single-phase crystallites, with the same conditions as in Figure 4.10.

In Figure 4.9, the predicted effect of increasing L_a on the thermodynamic stability of the hydrogenated idealized coke crystallites (GEC) is complex. This added complexity is due to the high partial pressure of chrysene in the equilibrium gas. For temperatures below 1320 K, it can be seen that the equilibrated hydrogen content of the idealized coke crystallite phase is higher for L_a between 2.214 and 2.705 nm ($n = 5$) than that of crystallites with L_a lower than 2.214 nm (n lower than 5). This is because the stability of chrysene in comparison to the idealized coke crystallites is much greater at lower crystallite sizes L_a . Chrysene is predicted to appear with a much lower hydrogen presence for very small values of L_a . In consequence, the equilibrated amount of hydrogen on the idealized crystallites is lower when L_a is relatively small even if the available crystallite surface is greater. For higher crystallite sizes L_a , the crystallites have lower Gibbs energies and the relative stability of chrysene compared to the idealized crystallites is not as important. At temperatures above 1420 K, the predicted equilibrated hydrogen content of the idealized crystallites of higher L_a is lower than in the case of smaller L_a . This behavior follows from the fact that the crystallites with higher L_a are thermodynamically closer to graphite and that the available crystallite surface is smaller. The reason for this inversion in the predicted behavior of Figure 4.9 is related to the thermodynamic instability relative to idealized coke crystallites of chrysene gas above temperatures close to 1320-1420 K. The predicted hydrogen content increase for L_a between 1.230 and 1.721 nm ($n = 3$) and at 1440 K in Figure 4.9 is an interesting result. This temperature approximately corresponds to the predicted decomposition temperature of chrysene for this range of L_a . This temperature is very close to the temperature range reported in the literature for the desulfurization of petroleum cokes assisted by the decomposition of hydrocarbon gases [12]. Future work will explore the possibility the predicted hydrogen content increase of Figure 4.9 could be related to the observed enhanced desulfurization.

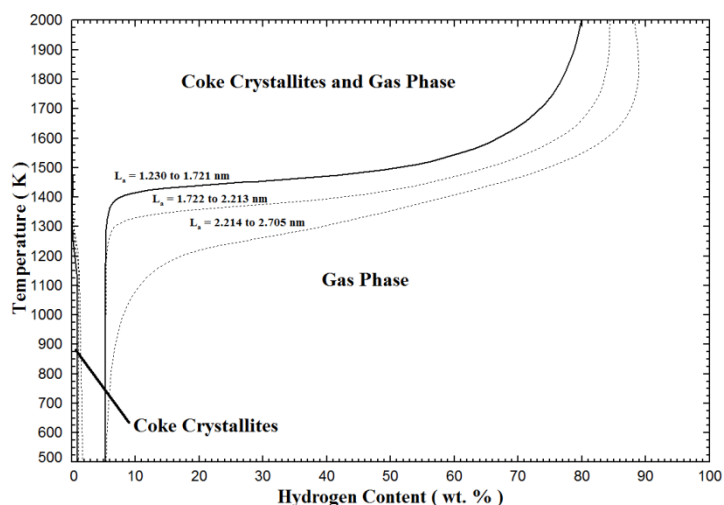


Figure 4.8 : Calculated phase diagram for the carbon/hydrogen system under GEC condition for crystallites size L_a between 1.230 nm and 2.705 nm

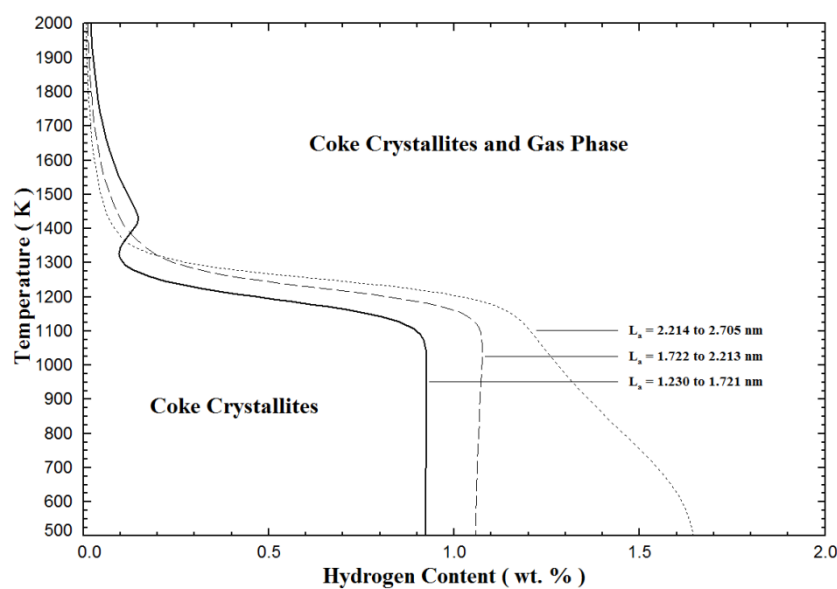


Figure 4.9: Carbon rich region of the calculated phase diagram for the carbon/hydrogen system under GEC condition for crystallites size L_a between 1.230 nm and 2.705 nm

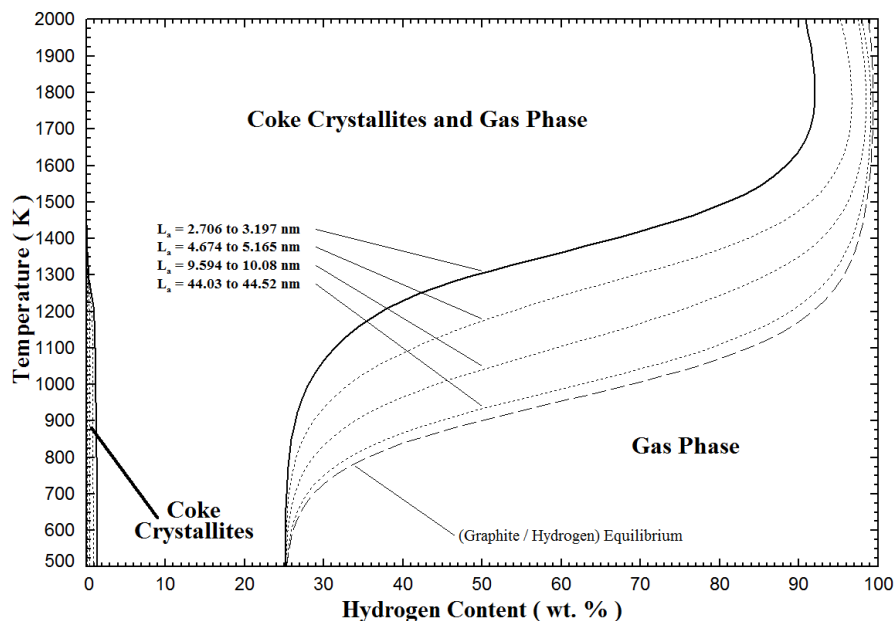


Figure 4.10: Calculated phase diagram for the carbon/hydrogen system under GEC condition for crystallites size L_a over 2.705 nm

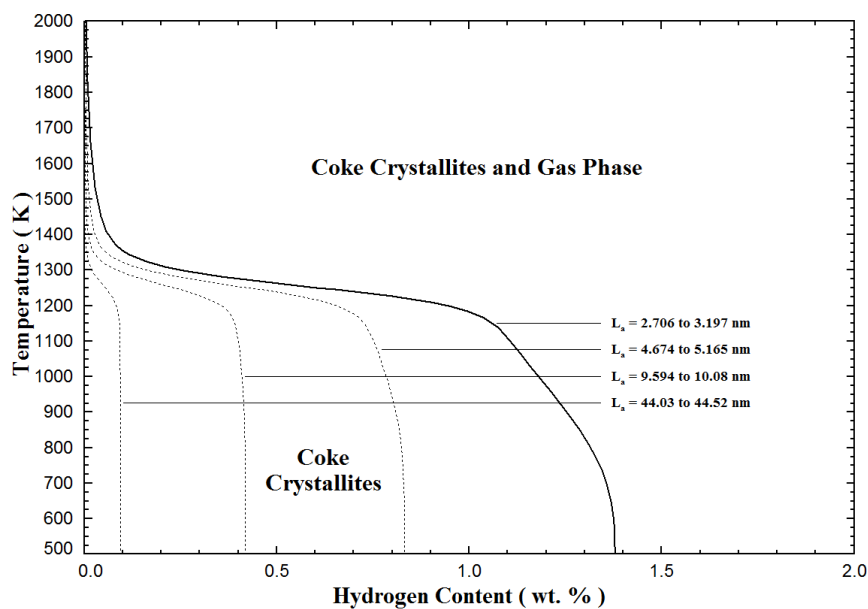


Figure 4.11: Carbon rich region of the calculated phase diagram for the carbon/hydrogen system under GEC condition for crystallites size L_a over 2.705 nm

4.3.4 Comparison of predictive model calculations with experimental coke dehydrogenation results

In this section, the results predicted by the model for the removal of hydrogen from various green cokes are compared with reported experimental data. As the model considers only the thermodynamic aspects of the C-H system, the experimental points reported in the literature are chosen according to 1) their low sulfur contents (and other impurities) and 2) their slow heating rates, to minimize the impact of kinetics in the comparison. Only experimental points above 500 K are used in our comparison as we assume that the tar (condensed volatile matter) phase of low-sulfur green cokes is fully decomposed above this temperature, leaving hydrogen saturated (or close to be saturated) crystallites. The decomposition temperature of the tar using thermodynamic equilibrium conditions was previously reported to be 450 K as discussed in Section 4.3.3. Finally, the experimental cokes are assumed to possess no amorphous phase due to the high temperature heat treatment (combined with a slow heating rate) used to produce the experimental data. This means that the results in Section 4.3.4 and 4.3.5 are compared to experimental cokes where coke crystallites are assumed to form the majority of the coke.

In Figure 4.12, experimental results of dehydrogenation are compared to predictive calculations. An important consideration used is that the experimental hydrogen content of coke at temperatures above ≈ 1100 K corresponds entirely to the hydrogen located on the idealized coke crystallites surface. This assumption is plausible because it is reported that the volatile emission above 1100 K originates from a change in the chemical structure of the coke [80]. Also, ideal crystallites with $L_a \approx L_c$ are considered because all available experimental data described the geometric properties of the cokes only with L_c (even though the L_a/L_c ratio can vary with T [62]).

Three different experiments for the dehydrogenation of cokes above 1100 K are found in the literature [9] [48] [49]. Their experimental data is compared to the predicted dehydrogenation curves for values of L_a between 1.230 and 2.705 nm (n between 3 and 5). The experimental data of Wagner et al. was found to be the most comparable with the present model in the case of the 0.18 wt. % sulfur coke (which is the lowest sulfur content of all experimental results). The other studies are not as comparable because of the higher sulfur content. It was already observed experimentally that cokes with higher sulfur content possess less hydrogen after a given heat treatment than cokes with lower sulfur content [9] [28]. Also, all the cokes studied by Wagner et

al. contained less volatile matter. This means that the assumption that no residual volatile matter is present in the overall coke during the hydrogen content measurement is more plausible. This assumption is necessary because even a small content of residual volatile matter can account for a significant increase in the overall coke hydrogen content. The slow and progressive heating process (10 K min^{-1} or less) used by Wagner et al. is assumed to be acceptable for a comparison of the experimental data with the predicted thermodynamic equilibrium of Figure 4.12. However, no data on the value of L_c was reported by Wagner et al. Fortunately, another study on the evolution of L_c for anisotropic and isotropic cokes reported that cokes possess values of L_c between 1.75 and 2.15 nm for heat treatments between 1200 and 1473 K [81]. Assuming this relation holds for Wagner et al. experimental points, it is possible to compare the dehydrogenation data of Wagner et al. with the predicted curve for L_a between 1.722 and 2.213 nm ($n = 4$), since it was assumed that $L_a \approx L_c$. For temperature over 1500 K, the value of L_a of the tested coke is expected to be above 2.214 nm. However, the small variations in the hydrogen content caused by this augmentation of L_a are assumed to be within the range of the present model error.

The data of Rhedey et al. is also presented in Figure 4.12. In this study, these authors reported the residual hydrogen content of cokes for values of L_a between 1.50 and 1.72 nm (heat treatment at temperatures up to 1373 K) and for values of L_a between 1.94 and 2.25 nm (heat treatment at 1523 K). However, the high initial volatile matter content of the cokes studied is not ideal for comparison with the current model. In this case, it is less defensible to assume that no volatile matter is present in the coke after the dehydrogenation of the idealized coke crystallites. Even the authors reported that some volatile matter was still present in the cokes after heat treatments up to 1500 K. This could explain the positive deviations observed between the predictions of the current model and the data from Rhedey et al. Finally, the data of Hardin et al. were found not to be ideal for comparison, because the cokes studied possessed high initial volatile matter content and the heating process used by Hardin et al. was not slow and progressive [8]. Hardin et al. reported values of L_a between 2.60 and 3.05 nm for temperatures between 1473 and 1550 K. Overall, the agreement between the available data is still good, especially for the low sulfur coke of Wagner et al. However, the predicted hydrogen content by the model is found lower than the other experimental measurements for the reasons discussed above.

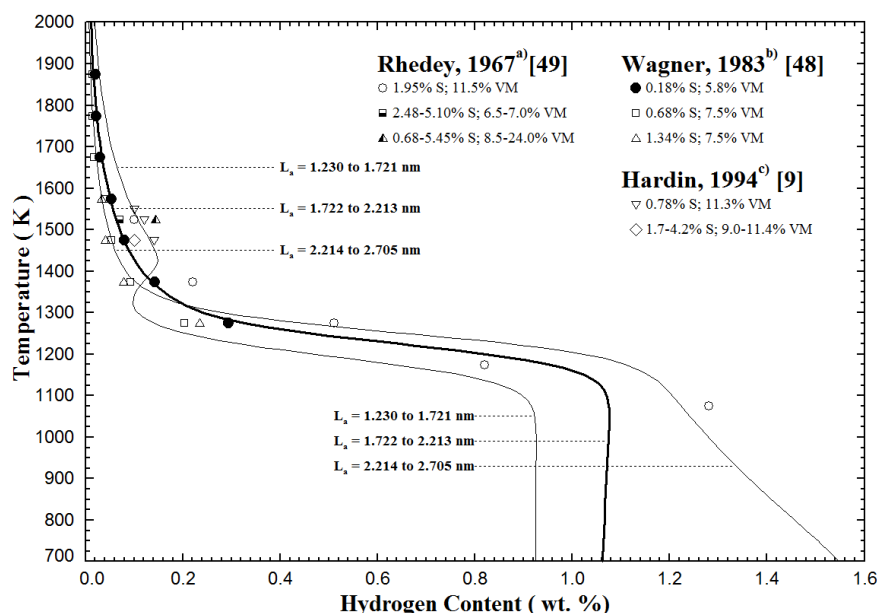


Figure 4.12: Comparison of the predicted dehydrogenation of idealized cokes crystallites (under GEC condition) with available experimental data

a) Reported L_a values between 1.50 and 1.72 nm up to 1373 K and between 1.94 and 2.25 nm at 1523 K; b) Estimated L_a values between 1.75 to 2.15 nm for temperatures between 1200 and 1473 K and over 2.214 nm at temperatures over 1500 K; c) Reported L_a values between 2.60 and 3.05 nm for the temperature range of 1473 to 1550 K

4.3.5 Comparison of predictive model calculations for the Gibbs energy of coke crystallites with experimental results

Two studies were found in the literature on the stability of metallurgical coke relative to graphite [18] [20]. However, the two studies present results that are drastically different. Terry et al. reported that coke possesses an excess Gibbs energy relative to graphite at 1273 K of about 1000 kJ mol⁻¹ of carbon material while Jacob et al. report a value of about 10 000 kJ mol⁻¹ of carbon material. Terry et al. used a dynamic C-CH₄-H₂ gas/solid equilibration technique while Jacob et al. used a solid-state electrochemical technique. The two authors comment on this disagreement in subsequent discussions [82] [83]. In summary, Terry et al. pointed out that Jacob et al. analysed only one type of coke and that this small sample size was not sufficient to establish the various thermodynamic properties for all types of coke. On the other hand, Jacob et al. questioned the reversibility and attainment of true equilibrium with the experimental technique used by Terry et al. However, the most important problem pointed out by Jacob et al. is that

Terry et al. did not consider in their analysis that hydrogen is known to strongly chemisorbed on the surface of coke. According to Jacob et al., this chemisorption is caused by the presence of dangling bonds on the coke surface. This is coherent with the present model.

Overall, the present work can only state that both previous studies seem to have produced equilibrium measurements, but only the results from Jacob et al. can be compared reasonably to the current model predictions. This is due to the fact that Terry et al. completely neglected the solubility, as attached terminal C-H bonds, of hydrogen in coke, which is the main subject of the present work. Also, they simplified the chemical equilibrium between coke, H_2 and CH_4 as if it behaved in the same way as the equilibrium between graphite, H_2 and CH_4 . However, the thermal decomposition of CH_4 into coke and H_2 is not a simple mechanism and many reactions can be implicated in the overall system [84]. One interesting point reported in the literature is that the coke formed from the rapid thermal decomposition of methane in a hydrogen atmosphere produces cokes containing polycyclic aromatic hydrocarbons [85]. It is possible that these components interfered in some way with the equilibrium measurement made by Terry et al. This could explain the observed disagreement between the two previous experimental studies.

Also, the fact that Terry et al. neglected the hydrogen solubility, as attached terminal C-H bonds, is not consistent with the current thermodynamic model. This would most likely lead to a disagreement between his experimental measurements and our predictive calculations. However, they did not report any information on the chemical composition of their cokes before and after their measurements. This prevents any comparative analysis between their results and those of the current model, since the model requires this type of information. On the other hand, the data produced by Jacob et al. are well described in terms of all the necessary properties of the coke analysed. Also, the experimental technique used by Jacob et al. prevents the interference of any exterior reactions in the coke sample. This is due to the fact that Jacob et al. removed all the initial volatile matter from the coke before attempting any measurements (with a heat treatment at 1273 K for 3h 20 min). This would prevent the possible influence of volatile matter emission on the experimental measurements. Also, the experimental apparatus used isolates the devolatilized coke sample from the rest of the apparatus atmosphere; this prevents any mass losses and extraneous reactions [86]. For these reasons, only the data of Jacob et al. will be compared with the current idealized coke crystallite model. Furthermore, the experimental method used by Jacob et al. has been used to produce the measurements in Figure 4.13 and the method has been

validated in a subsequent work on the determination of the Gibbs energy of carbon in diamond relative to graphite [87].

In Figure 4.13, the experimental measurements are compared with predictive calculations. In their study, Jacob et al. described their coke samples as multiple planar polyaromatic units with local parallel orientation [20]. They stated that these units were distributed in an amorphous matrix and that the average size of the domains was found to be ≈ 10 nm. For this reason, the average value of L_a for this experiment is assumed to be 10 nm. They also stated that the tested coke contained 0.4 wt. % hydrogen and 0.4 wt. % sulfur. It is assumed that this measurement concerns only the coke/hydrogen system, since little sulfur was present in the coke. It was also stated that no significant mass change was detected during the measurements. For this reason, in our calculations, the hydrogen content of the coke is fixed at 0.4 wt. % for all temperatures calculations. In Figure 4.11, for values of L_a between 9.594 nm and 10.08 nm ($n = 20$), the value of 0.4 wt. % H is almost coincidental with the solubility of hydrogen in coke with the gas phase for temperatures between 950 and 1250K as reported by Jacob et al. In Figure 4.13, the experimental measurements of Jacob et al. [20] are compared with the predicted hydrogen free coke modelled with the pure carbon idealized coke crystallite constrained at $L_a = 10$ nm (dashed line). The large disagreement comes from the fact that the measured coke did contain a small fraction of hydrogen. To account for the presence of hydrogen, the calculation with 1 g of the predicted coke containing 0.4 wt. % of hydrogen and 99.6 wt. % carbon is compared with the experimental measurement adjusted for 1 g of real coke. It is necessary to treat the available data with mass quantities because the current model does not treat coke as pure substance. The definition of a mole of coke crystallite can be difficult to describe using the present crystallite representation as each crystallite size defines a specific molar mass for 1 mole of coke crystallite. Overall, a good agreement is obtained between the predicted and experimental data of Figure 4.13. However, the predicted data slightly deviate from the experimental measurements for temperatures below 1100 K. The disagreement is relatively minor considering all the assumptions used by the model and the great complexity of the thermodynamic system studied. Possible reasons for this disagreement are as follow. By comparing the experimental data with the predicted curves for $L_a=10$ nm and $L_a=9$ nm, it is possible to conclude that the agreement would be better if the experimental coke possessed an average value of L_a closer to 9 nm in the lower temperature range and closer to 10 nm in the upper temperature range. This could be related to

the experimental decrease of L_c observed during the heat treatment of various cokes at temperatures approximately between 950 and 1150 K [62] [81]. One study states that this decrease in L_c is due to evolution of gaseous matter from the coke [62]. However, the experimental measurements in Figure 4.13 were made from coke with no volatile matter. The other study claims that this decrease in L_c is in fact caused by the favorable creation of a large number of extremely small crystallites [81]. If the approximation that $L_c \approx L_a$ is deemed reasonable, this would mean that the average L_a value for the coke used by Jacob et al. could possibly be lower than 10 nm below 1100 K. However, the growth of the pre-existing crystallites would start to be the dominant mechanism at temperatures over 1100 K [62] [81]. No data were reported on the evolution of the crystallite size for the experimental data of Figure 4.13. The author reports only that no change was observed in the composition of the coke phases tested.

It is also possible that the observed deviation is due to the influence of sulfur on the properties of the predicted coke. This effect will be studied in future work for the carbon/hydrogen/sulfur ternary system. However, the contribution of sulfur to the measurements by Jacob et al. should be small as only 0.4% wt. sulfur was present in the measured coke before the experimentation of Jacob et al (this amount represents a small number of moles of sulfur when compared to 0.4% wt. hydrogen).

As discussed in Section 4.2.2, the impact of the configurational entropy of the chemical species $C5_{4-} \left(\frac{C_3}{3}\right) \left(\frac{C_2}{2}\right) \left(\frac{C_1^+}{1}\right)$ and $C5_{4-} \left(\frac{C_3}{3}\right) \left(\frac{C_2}{2}\right) \left(\frac{C_1^-}{1}\right)$ on the calculations of the Gibbs energy of hydrogen free coke is studied. The same method as the one used in Section 4.3.2 is applied for coke crystallites with no hydrogen. The removal of the configurational entropy term shifted upward the dashed lines of Figure 4.13 by roughly 1.75% from the initial value (entropy calculated with the configurational entropy term). This means that the potential overestimation of the entropy of coke crystallites should not have a major impact on the results presented in Figure 4.13. Figure 4.13 also shows that the predictions of the Gibbs energy of the model relative to graphite does not have a big error in terms of the entropy, as the slopes of the experimental and the calculated Gibbs energies are quite similar over a 300K temperature difference. If the entropy estimations by the model were much in error, then a clear difference in the slopes between the calculated curve (at 0.4 wt.% hydrogen and $L_a = 9.5$ nm) and the experimental points would be showing on Figure 4.13.

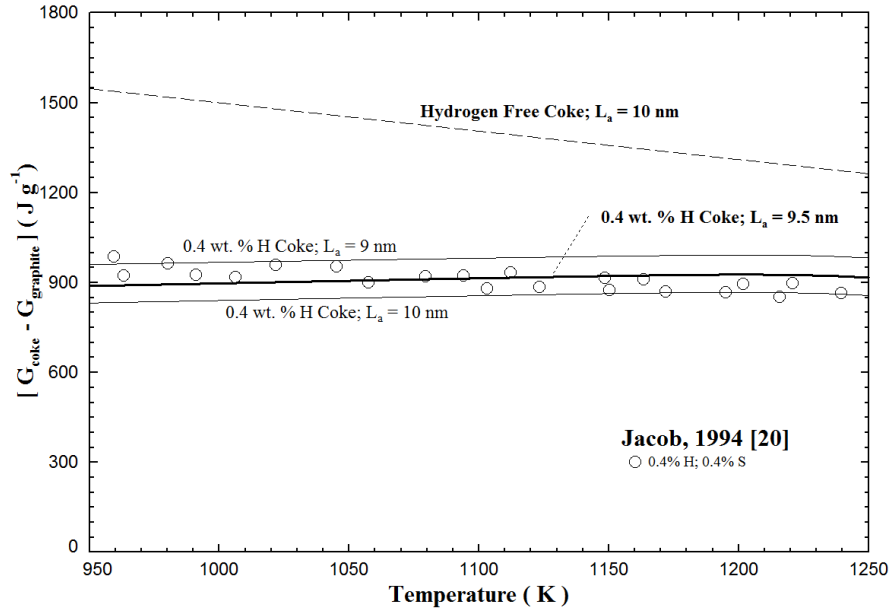


Figure 4.13: Comparison of the predicted Gibbs energy of coke crystallites (under GEC condition) relative to graphite (with $L_a = 9.0, 9.5$ and 10 nm) with experimental measurements

4.3.6 Predicted de-graphitisation behavior of graphite at high temperature

Figure 4.14 presents the Gibbs energy function (with reference to the enthalpy of infinite size graphite at 298.15K and the Third Law entropy) for the idealized coke crystallites having different crystallite lengths (L_a) over a wide range of temperature. The most striking observation is the prediction of a fixed point (fixed temperature of 2585K) in the different Gibbs energy curves that is independent of crystallite size. The following Section will focus on an open discussion aiming at exploring the possible physical meaning of the fixed point. Reasons why the model predicts such an unexpected result will also be briefly explored. This fixed point is predicted by the model. No direct fitting parameters were added to the original model to account for its existence. Only a small adjustment on the value of the corrective factor for the entropy of the triple carbon/carbon bond ($S_{xs}^{C\equiv C}$ in Eq. 4.16) was used to obtain a slightly more consistent value for the temperature of the fixed point (2585K) for all values of L_a . The final value of $S_{xs}^{C\equiv C}$ was only slightly adjusted from an initial value of 8 to a selected value of $12.1 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. This

adjustment on the value of $S_{xs}^{C \equiv C}$ resulted in a narrower fixed point temperature (from $2560 \pm 20\text{K}$ for $S_{xs}^{C \equiv C} = 8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ to $2585 \pm 5\text{K}$ for $S_{xs}^{C \equiv C} = 12.1 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$).

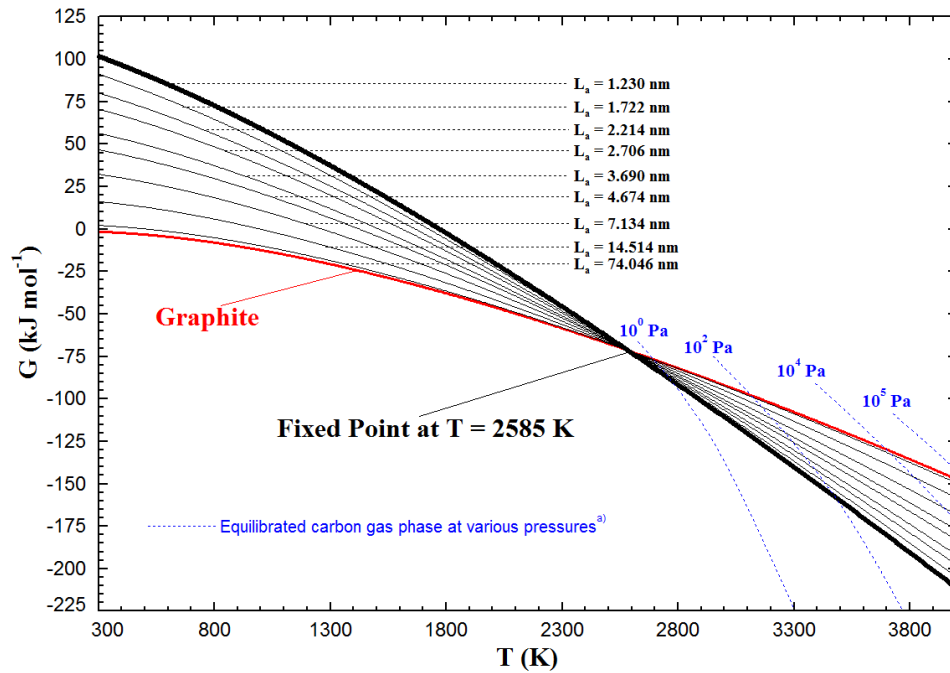


Figure 4.14: Temperature dependence of the Gibbs Energy of the idealized coke crystallites for different crystallite sizes.

a) The thermodynamically equilibrated carbon gas phase is composed of C(g) , $\text{C}_2(\text{g})$, $\text{C}_3(\text{g})$, $\text{C}_4(\text{g})$ and $\text{C}_5(\text{g})$ (Gibbs energy of graphite, C(g) , $\text{C}_2(\text{g})$, $\text{C}_3(\text{g})$, $\text{C}_4(\text{g})$ and $\text{C}_5(\text{g})$ from the literature [68]).

The implications of this fixed point are numerous. The most important one is that it divides the thermodynamic behavior of pure carbon in its graphitic/coke form into two temperature ranges. The low temperature region is the typical graphitisation zone known to many typical industrial processes [81] [88]. This zone is characterized by the fact that crystallites of lower sizes are less stable than crystallites of higher sizes. Crystallites can grow by minimization of their Gibbs energy, through an exothermic process. When the crystallite size is high enough, it is predicted that the Gibbs energy function of coke crystallites (in general) will be nearly the same as the one of infinite size graphite. However, for temperatures higher than 2585K (predicted fixed point), a de-graphitisation behavior is predicted, where smaller size crystallites are more stable than larger size crystallites, which is not something that is intuitively expected. The de-graphitisation process is calculated to be endothermic, hence constrained by heat transfer. The possible physical sense of this fixed point can be correlated to experimental observations of various high temperature

processes using graphite/coke. A literature review [16] presents the different points summarily presented here.

The first experimental work cited in this review [16] presents the results of a sublimation experiment using graphite [89]. In this experiment, it was observed that graphite particles were released from the sample and that this emission of particles was strong enough to produce a Tyndall effect at temperature above 2950 K. A Tyndall effect is described as the scattering of light by a suspension of solid particles in a fluid. Another study found that graphite samples heated at temperatures above 2900 K for a long period of time transformed a major part of their overall structure into a fine powdery material [90]. After x-ray analysis, it was determined that this powdery form was also graphite (no precise crystallite size reported for this powdery form). Another reported experimental procedure concerns the measurement of the size of the ejected crystallites [89]. Whittaker et al. reported that the measured diameters of the majority of the particles emitted were of 50 nm or less. However, this observation was not consistent with the important mass losses measured during their work and the work of Clarke et al. [91]. One of the possible reasons given by the authors is that the diameters of the major fraction of the crystallites ejected were less than 5 nm. In their experimental setup, the authors specified that the lowest size they could detect during their experiments was 5 nm.

It is however significant here to state that another theory was previously formulated to explain this emission of particles from the loss of mechanical properties of graphite. This theory proposed that the particle emission observed during the observation of the Tyndall effect was due to the preferential vaporization of the binder phase in two-phase graphite [92]. However, they reported in their study that the emission of particles was also observed for graphite samples without a binder phase. This observation could indicate that the emission of particles might not originate only from the preferential vaporization of the high surface binder phase.

Some additional reported experiments show that temperatures around 2550 K-2600 K are critical to the stability of graphite. One particular study presents the appearance of morphological changes at the surface of graphite during a sublimation experiment under free-vaporization conditions at temperatures over 2550 K [93]. The authors of this particular study observed the appearance of a white coating on the surface of their graphite sample. An electron diffraction pattern of this white area identified a fine crystalline graphitic structure possessing a hexagonal

symmetry. This coating was found to possess a large number of surfaces and to be composed of a great number of small crystals. Further analysis in another study by the same authors revealed that graphite exhibits an unstable behavior at temperatures over 2600 K [94]. The reason proposed by the authors for this instability is the appearance of a shift to triple bonding in the carbon material above this specified temperature. The present model indicates that the creation of triple bonds between the surface carbon atoms of coke crystallites is dominant in crystallites with lower values of L_a (i.e. more $C4_3$ sites) low levels of graphitisation. The experimental shift observed could thus be related to the predicted de-graphitisation behavior shown in Figure 4.14.

The prediction of this fixed point of 2585 K for pure carbon crystallites is due to how the model predicts the entropy of coke crystallites. Two aspects of the model concern the prediction of the entropy. One aspect is the configurational entropy associated to the random mixing of the chemical species on the various sublattices in Eq. 4.10. For the pure carbon system (system present in Figure 17), this entropy term is predicted to appear only the $C5_4$ sites as all other site fractions on the $C4_3$ and $C6_6$ are unity (on the $C5_4$ sites for pure carbon system, $y_{C5_4-(\frac{C_3}{3})(\frac{C_2}{2})(\frac{C^+}{1})} = y_{C5_4-(\frac{C_3}{3})(\frac{C_2}{2})(\frac{C^-}{1})} = 0.5$). This configurational entropy term could overestimate the entropy of coke crystallites, explaining the appearance of the fixed point. To explore this possibility, we assume that the species $C5_4-(\frac{C_3}{3})(\frac{C_2}{2})(\frac{C^+}{1})$ and $C5_4-(\frac{C_3}{3})(\frac{C_2}{2})(\frac{C^-}{1})$ can be considered as the single chemical specie $C5_4-(\frac{C_3}{3})(\frac{C_2}{2})(\frac{C^{0.5+0.5-}}{1})$. This approach removes the contribution of the configurational entropy while maintaining the same enthalpy and entropy contributions from the thermodynamic paths presented in Table 4.1. Using this approach, the fixed point was found to be still present, but its temperature was slightly shifted to $2625 \pm 5K$. Overall, we conclude that the prediction of the fixed point is caused by the thermodynamic paths developed in Sections 4.2.4 and 4.2.5 and not by the choice of considering if the charged species can randomly mix on the pure carbon $C5_4$ sites. The prediction of the fixed point is a consequence of the validation of the model results presented in Sections 4.3.4 and 4.3.5.

The experimental validation of this de-graphitisation behavior above 2585 K is found to be controversial. One example of this controversial aspect is the fact that the crystallite size L_c of petroleum cokes heated is reported to continue to grow even above 2585 K [29] [46]. This seems to be in disagreement with the conclusions of the present model. However, careful reading of the

experimental parameters used in this previous work shows [29] [46] that the soaking time at maximum temperature was reduced from 220 min below 2573 K to 30 min above 2573 K. This could hint at the possible preferential de-graphitisation of smaller crystallites before larger crystallites during the heating of cokes above 2585 K if a shorter soaking time is used. It is also important to remind that the de-graphitisation process is calculated to be endothermic. Overall, the observation of the experimental data would give the impression of crystallite growth above 2585 K, but this apparent growth would simply be caused by the preferential removal of the smaller size crystallites before larger crystallites. This scenario could also explain the sudden rise of the L_a/L_c ratio at temperatures between ~ 2500 and ~ 2600 K during heat treatment of experimental cokes (a minimal value of the L_a/L_c ratio is also reported between ~ 2300 and ~ 2500 K) [62] [95]. An apparent growth of the L_a/L_c would then be explained not by crystallite growth, but by the steady removal from the coke sample of the smaller crystallites by de-graphitisation, leaving crystallites with very high values of L_a in the final sample (very long holding time would eventually result in the complete de-graphitisation of the coke).

The implications of a high temperature de-graphitisation behavior are not trivial. This result is presented here as an open discussion on the possibility of a physical meaning to the Gibbs energy curves of Figure 4.14. Further work will focus on the expansion of the model to better explain the complex physical transformations occurring in coke crystallite at high temperature.

4.4 Conclusion and outlook

The approach proposed in the present work resulted in the elaboration of a thermodynamic model for the carbon/hydrogen idealized coke crystallites that correlates experimental observations for coke. A good agreement for the dehydrogenation behavior of various cokes was obtained with the present model, when compared with experimental data obtained with slow heating rates. Most of the hydrogen removal from the idealized coke crystallites is predicted to occur between 1100 and 1300 K which is the typical temperature range for the removal of hydrogen from coke crystallites. Another interesting finding is that the model predicts a good agreement between the thermodynamic stability of coke relative to graphite and comparable experimental data. This relative thermodynamic stability was estimated for an average L_a value of 10 nm and temperatures between 950 and 1250 K to an approximate value of 900 J g^{-1} for the difference in

Gibbs energy. The present approach enables the calculation of the size-dependent functions of enthalpy and entropy of coke for idealized coke crystallites with *Fully Occupied Hydrogen Sites* (defined as the FOHS condition). The elaboration of various phase diagrams for the carbon/hydrogen system with the addition of the idealized coke crystallites constrained by size was also presented in this work. An open discussion was made on the possible existence of a de-graphitisation behavior for coke crystallites heated above 2585 K.

A strong point of the current model is that it predicts all the presented results using simple enthalpy and entropy terms which were derived from the basic thermodynamic properties of various chemical species (shown in Tables 4.1 to 4.3). The thermodynamic functions developed here will serve as the basis for future work to extend the present crystallite model. The complexity of the carbon/hydrogen system required additional hypotheses that were discussed in the present work for the estimation of the entropy contributions. Future work will focus on three main aspects. The development of the carbon/sulfur system will be developed due to its great industrial interest. An approach very similar to the one proposed for the coke model with the addition of hydrogen will be used to attempt this. The other aspect will be the application of the present model to key electrical properties of industrial cokes. The final aspect which will require additional theoretical work is the elaboration of a thermodynamic relationship for the prediction of the directional idealized coke crystallite growth (L_a/L_c) with temperature. The development of such a relationship would greatly enhance the predictive power of the current model.

CHAPITRE 5 ARTICLE 2: A SIZE-DEPENDENT THERMODYNAMIC MODEL FOR COKE CRYSTALLITES: THE CARBON-SULFUR SYSTEM

Philippe OUZILLEAU¹, Aïmen E. GHERIBI¹, Daniel K. LINDBERG²
and Patrice CHARTRAND^{1*}

¹ *Centre for Research in Computational Thermochemistry (CRCT) Department of Chemical Engineering*

École Polytechnique, C.P. 6079, Succursale "Downtown" Montreal (Quebec), Canada H3C 3A7

² *Åbo Akademi Process Chemistry Centre Inorganic Chemistry Åbo Akademi University, 20500 Turku Åbo, Finland*

ABSTRACT:

A model is presented for the development of the thermodynamic functions of enthalpy, entropy and Gibbs Energy for the elements carbon and sulfur in coke crystallites, with varying degrees of graphitisation (described by crystallite length L_a and crystallite height L_c). This carbon/sulfur model is developed using similar concepts as those used in the carbon/hydrogen model for coke crystallites. The major model parameters are derived from reported thermodynamic properties. Approximately 75 % of the model parameters for the carbon/hydrogen and carbon/sulfur system are common parameters. The resulting crystallite size (L_a) constrained carbon/sulfur phase diagram, computed by Gibbs energy minimization technique, is presented for 1 atm and temperatures between 1500 and 2500 K. A very good agreement is obtained between the predicted thermal desulfurization of petroleum cokes and the selected experimental data. The removal of sulfur from coke crystallites is predicted to occur mostly between 1600 and 1850 K. This temperature range is in good agreement with the typical puffing temperature encountered during the high temperature desulfurization of various industrial cokes. The precision in the predictive calculations combined with the transferability of the model parameters are two aspects that tend to validate of the entire approach.

5.1 Introduction

The properties of carbon-based materials such as petcoke and metallurgical cokes are known to be related to their impurity contents (the sulfur content is known to impact key property). One example of this chemical impact is seen in the production of prebaked anodes produced from calcined petroleum cokes in the Hall-Héroult process [1] [8] [9]. During the production of these anodes, the high temperature calcination process of the coke causes some thermal desulfurization affecting the porosity, a crucial parameter for prebaked anode properties. Calcined cokes produced from high sulfur petcoke possess lower bulk density, higher porosity and increased air and carboxy reactivity which negatively impacts the final quality of the anodes. In the last decade, the use of cokes with high sulfur content for the production of aluminum anodes has become a much more common practice due to the lower price and the greater availability of high sulfur cokes, resulting in the production of lower quality calcined cokes for the industry [1] [11]. The availability of low sulfur cokes is now viewed as a critical problem for the industry since the sulfur content of cokes is predicted to continue to rise in the coming years [7]. The sulfur content of metallurgical cokes is also known to strongly affect the energy consumption of iron and steel making processes [10]. The lack of a theoretical thermodynamic study is reported to be one of the key reasons preventing the development of an industrial scale process for the thermal removal of sulfur from cokes [12]. A recent experimental study [13] based on empirical observations concluded that the systematic thermal desulfurization of cokes to lower SO_2 emission from aluminum smelters is unlikely to be viable at the commercial scale. Another similar study [14] concluded that the manipulation of some key process parameters (residence time for example) could counter the problems typically encountered in this process. A better separation of the kinetic and thermodynamic aspects of desulfurization of cokes will certainly help in defining a proper strategy in the purification of high-sulfur cokes.

Our previous work [96] proposed a general formalism for the production of the enthalpy, entropy and Gibbs energy functions of coke crystallites for various crystallite sizes and hydrogen contents. The global approach used in the carbon/hydrogen system will be used here for the carbon/sulfur system. An idealization of the crystallite geometry was defined to allow the description of its hexagonal geometry solely based on the crystallite width L_a and the crystallite height L_c . The individual hexagonal planar structures of the idealized crystallite were divided in 3 distinctive sites where independent chemical species are assumed to mix respectively on their

corresponding site. Appropriate thermodynamic paths were used to calculate the enthalpy and entropy of these chemical species. Finally, the Compound Energy Formalism (CEF) [54] [55] was used to calculate the thermodynamic mixing functions of the idealized coke crystallites. Overall, an approach is proposed for the elaboration of a thermodynamic model applicable to coke crystallites (the ordered part of cokes [3] [4]) that can account for the combined effect of crystallite size and chemical composition on the prediction of the thermodynamic properties of coke crystallites.

The aim of the present work is to produce a model for the enthalpy, entropy and Gibbs energy functions of idealized coke crystallites with varying crystallite sizes and sulfur contents. This thermodynamic model will allow the computation of chemical reactions, such as the ones occurring in desulfurization and in gas-coke equilibria, to better understand the thermodynamic interactions between coke crystallites and sulfur-containing species at high temperatures. Such an understanding could result in a better control of the overall high temperature desulfurization process and is the first step for understanding the complex sulfur catalyzed graphitisation process of cokes reported in previous experimental works [97] [47] [98].

The paper is organized as follows. Section 5.2 will present the development of the model for the Gibbs energy of coke crystallites in the carbon/sulfur system, including the detailed enthalpy and entropy parameters used in the model. Section 5.3 will present the various results obtained using the model compared to critically assessed available experimental data. Section 5.4 will discuss future prospects for the present model.

5.2 Thermodynamic model for the Gibbs energy of carbon/sulfur coke crystallites

5.2.1 Generalities for the previous carbon/hydrogen idealized crystallites

The general theoretical concepts for the thermodynamic model of idealized coke crystallites were presented in details in our previous work for the carbon/hydrogen system [96]. The development of the carbon/sulfur crystallites model is based on the theoretical concepts and equations previously presented for the carbon/hydrogen system. For sake of brevity, only the most important concepts are reminded here.

Coke crystallites are known to be ordered structures that are very similar to graphite, but with finite horizontal and vertical dimensions [6]. In the model, the geometry of the crystallites is simplified to a maximum for the sake of clarity. Figure 5.1 shows the geometrical configuration of the idealized coke crystallites.

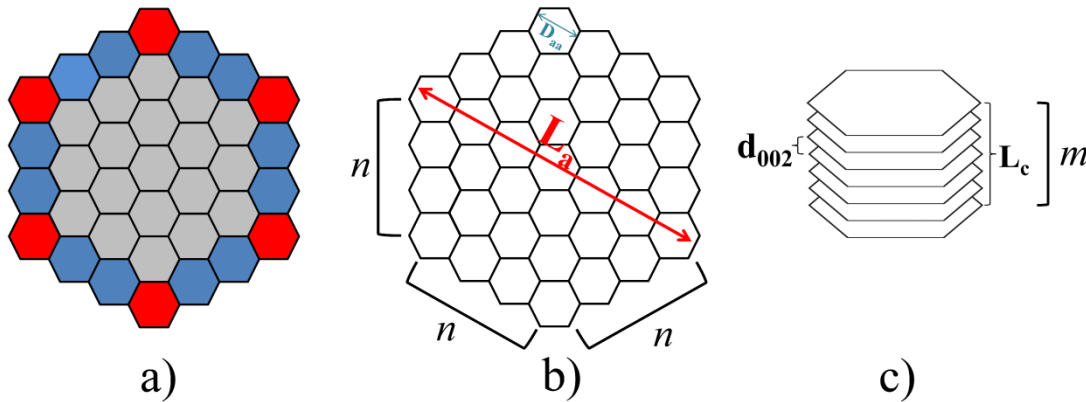


Figure 5.1 : Idealized crystallite representation used in the model:

a) idealized “hexagonal” plane with $n=4$ showing the positions of the C_{43} sites (Red hexagons), the C_{54} sites (Blue hexagons) and the C_{66} sites (Gray hexagons); b) crystallite size L_a and n parameters; c) crystallite height L_c and d_{002} from the stacking of m planes.

In Figure 5.1b, L_a is used to derive the number of hexagonal sites n on each side of the idealized crystallite plane. In a similar way, L_c (Figure 5.1c) can be used to calculate the corresponding number of stacked planes m in the crystallite. The model assumes that a predefined range of L_a is associated with a given integer value of n , related to the lattice constants at 298.15K and 1 atm. Eq. 5.1 gives the lower value of each of these ranges.

$$(L_a)_n = D_{AA-lattice} \cdot ((2 \cdot n) - 1) \quad 5.1$$

In Eq. 5.1 $D_{AA-lattice}$ is defined as the graphite lattice constant (at 298.15K and 1 atm) for A-A carbon atoms on the plane parallel to the L_a direction ($D_{AA-lattice}=0.2461$ nm [59]). $D_{AA-lattice}$ is defined in Figure 5.1b. The geometry is idealized by considering $L_c \approx L_a$ for the coke crystallites. This geometry is assumed to be valid for $L_a \geq 1.23$ nm, which corresponds to an integer value of $n \geq 3$.

Each crystallite plane is divided in three distinct sublattices where each sublattice possesses a specific number of hexagonal sites (derived from the value of L_a). These sublattices are identified in Figure 5.1a: the $C6_6$ sublattice (*gray* hexagonal sites), the $C4_3$ sublattice (*red* hexagonal sites) and the $C5_4$ sublattice (*blue* hexagonal sites). It is assumed that chemical species (also referred to as “sublattice species”) are randomly mixing on their respective sublattice ($C6_6$, $C5_4$ or $C4_3$ sites). The assumption of random mixing for some sublattice species may or may not be reasonable, although the impact of this assumption on the final calculations is quite small (~1.8 % maximum impact on the final entropy calculation at $L_a = 4.5$ nm for example for the present carbon/sulfur system). Random mixing is considered for sake of simplicity. The sublattice species are identified using the following general name:

$$Ci_j - \left(\frac{X}{3}\right)\left(\frac{Y}{2}\right)\left(\frac{Z}{1}\right)$$

The X, Y and Z terms are chemical formulae used to describe the composition of the chemical species present on the site and the 3,2,1 integers values at the denominators refer to the number of surrounding sites that share each chemical formula X, Y and Z respectively. The elemental mass balance for any k atomic species (both for C and S in the present paper) is given by Eq. 5.2.

$$N_k = \sum_{C6_6, C5_4, C4_3} q_{-}Ci_j \left[\sum_{(X_1Y_1Z_1), (X_2Y_2Z_2), (...)} y_{Ci_j - \left(\frac{X}{3}\right)\left(\frac{Y}{2}\right)\left(\frac{Z}{1}\right)} \cdot \left(qX_{-k} \cdot \frac{1}{3} + qY_{-k} \cdot \frac{1}{2} + qZ_{-k} \cdot \frac{1}{1} \right) \right] \quad 5.2$$

In Eq. 5.2, N_k is the total number of “ k ” atoms, $y_{Ci_j - \left(\frac{X}{3}\right)\left(\frac{Y}{2}\right)\left(\frac{Z}{1}\right)}$ is the site fraction of each previously defined chemical sublattice species $Ci_j - \left(\frac{X}{3}\right)\left(\frac{Y}{2}\right)\left(\frac{Z}{1}\right)$, qX_{-k} , qY_{-k} and qZ_{-k} are constants

representing respectively the number of each k atoms (or stoichiometry) in the chemical formulae X , Y and Z and q_{-Ci_j} is the number of sites of a specific sublattice for given n and m . Each sublattice species will be attributed a Gibbs energy (G_{Ci_j}) as a function of temperature using an enthalpy contribution H_{Ci_j} , a C_p function and an entropy contribution S_{Ci_j} . Appropriate enthalpy/entropy thermodynamic paths calculate the values of H_{Ci_j} and S_{Ci_j} from the reference states used for C and S.

$$G_{Ci_j} = H_{Ci_j} - T \cdot S_{Ci_j} \quad 5.3$$

$$H_{Ci_j}(T) = H_{Ci_j}(298.15 \text{ K}) + \int_{298.15 \text{ K}}^T C_p dT \quad 5.4$$

$$S_{Ci_j}(T) = S_{Ci_j}(298.15 \text{ K}) + \int_{298.15 \text{ K}}^T \frac{C_p}{T} dT \quad 5.5$$

The molar Gibbs energy of the idealized crystallite per mole of crystallite is given by Eq. 5.6. The electrical neutrality of the crystallite must be respected in Eq. 5.6 if charged sublattice species are used in the model. The Compound Energy Formalism (CEF) [54] [55] is used to manage the configurational entropy arising from the mixing of sublattice species.

$$\begin{aligned} (G_{\text{crystallite}})_{n=i} = & \left\{ \sum_{Ci_j - (X_1 Y_1 Z_1), Ci_j - (X_2 Y_2 Z_2), (\dots)} \left[y_{C6_6 - \left(\frac{X}{3}\right)\left(\frac{Y}{2}\right)\left(\frac{Z}{1}\right)} \cdot y_{C5_4 - \left(\frac{X}{3}\right)\left(\frac{Y}{2}\right)\left(\frac{Z}{1}\right)} \cdot y_{C4_3 - \left(\frac{X}{3}\right)\left(\frac{Y}{2}\right)\left(\frac{Z}{1}\right)} \left(G_{C6_6 - \left(\frac{X}{3}\right)\left(\frac{Y}{2}\right)\left(\frac{Z}{1}\right)} \cdot G_{C5_4 - \left(\frac{X}{3}\right)\left(\frac{Y}{2}\right)\left(\frac{Z}{1}\right)} \cdot G_{C4_3 - \left(\frac{X}{3}\right)\left(\frac{Y}{2}\right)\left(\frac{Z}{1}\right)} \right) \right] \right\} \\ & + \left\{ \sum_{C6_6, C5_4, C4_3} q_{-Ci_j} \cdot RT \cdot \left[\sum_{(X_1 Y_1 Z_1), (X_2 Y_2 Z_2), (\dots)} y_{Ci_j - \left(\frac{X}{3}\right)\left(\frac{Y}{2}\right)\left(\frac{Z}{1}\right)} \ln \left(y_{Ci_j - \left(\frac{X}{3}\right)\left(\frac{Y}{2}\right)\left(\frac{Z}{1}\right)} \right) \right] \right\} [=] J (\text{mol of crystallite})^{-1} \end{aligned} \quad 5.6$$

In Eq. 5.6, the $G_{C6_6 - \left(\frac{X}{3}\right)\left(\frac{Y}{2}\right)\left(\frac{Z}{1}\right) : C5_4 - \left(\frac{X}{3}\right)\left(\frac{Y}{2}\right)\left(\frac{Z}{1}\right) : C4_3 - \left(\frac{X}{3}\right)\left(\frac{Y}{2}\right)\left(\frac{Z}{1}\right)}$ term represents the molar Gibbs energy at a given temperature $T(\text{K})$ for a given end-member. An end-member is defined as every unique combination of sublattice species occupying $C6_6$, $C5_4$ and $C4_3$ sites. Eq. 5.7 is used to describe the Gibbs energies of the end-members resulting from the chosen sublattice species calculated from the $G_{Ci_j - \left(\frac{X}{3}\right)\left(\frac{Y}{2}\right)\left(\frac{Z}{1}\right)}$ terms (Gibbs energy of the sublattice species).

$$\begin{aligned}
& G_{C6_6-\left(\frac{X}{3}\right)\left(\frac{Y}{2}\right)\left(\frac{Z}{1}\right)} \cdot C5_4 - \left(\frac{X}{3}\right)\left(\frac{Y}{2}\right)\left(\frac{Z}{1}\right) \cdot C4_3 - \left(\frac{X}{3}\right)\left(\frac{Y}{2}\right)\left(\frac{Z}{1}\right) = q - C4_3 \cdot G_{C4_3-\left(\frac{X}{3}\right)\left(\frac{Y}{2}\right)\left(\frac{Z}{1}\right)} + q - C5_4 \cdot G_{C5_4-\left(\frac{X}{3}\right)\left(\frac{Y}{2}\right)\left(\frac{Z}{1}\right)} \\
& + q - C6_6 \cdot G_{C6_6-\left(\frac{X}{3}\right)\left(\frac{Y}{2}\right)\left(\frac{Z}{1}\right)}
\end{aligned}
\tag{5.7}$$

In Equations 5.3, 5.4 and 5.5, C_p is defined as the molar heat capacity function while $H_{Ci_j}(298.15\text{ K})$ and $S_{Ci_j}(298.15\text{ K})$ are respectively the enthalpy and entropy of the chemical species evaluated from the thermodynamic paths of Table 5.1 at 298.15 K and 1 atm.

5.2.2 Choice of the chemical species present on the sublattice sites of the Compound Energy Formalism (CEF)

In the proposed model, the final choice of sublattice species for the carbon/sulfur crystallites in size constrained equilibrium conditions can be quite complex as the chemistry of sulfur in coke crystallite is not well defined experimentally. However, a certain agreement can be found for the fact that the majority of sulfur in cokes is bounded to the coke matrix as organic sulfur (thiophenic sulfur bonding in coke crystallites is often reported as the most prevalent form of organic sulfur) [12] [99] [100] [101]. It is reported that sulfur in coke may also exists in other forms such as sulfur atoms attached to side chains of naphthenic or aromatic molecules (for example, organic sulfides are experimentally reported). Sulfur can also be found in very small amounts in the form of oxides or inorganic sulfur, but the present paper does not treat the C-S-O system or other C-S-X systems. Another possible form of sulfur in cokes is sulfur on the coke surface or in coke pores bound by adsorption or other physical means [12]. However, it is reported that the majority of sulfur present in cokes can be found as thio bonded sulfur, especially after high temperature heat treatments. However, the strong stability of thiophene-like sulfur relative to either a zigzag or armchair edge in graphitic carbon (not relative to other less stable type of edge structure such as a the Klein edge) was confirmed in a recent DFT study concerning the chemistry of sulfur in graphite [65].

The current representation of sulfur in cokes is only valid for experimental cokes for which the chemical composition can be approximated to the carbon/sulfur system (i.e. very small hydrogen contents and low values of other impurities). In a more practical sense, the model predictive

calculations derived from the current representation of sulfur in the ordered phase of cokes (i.e. coke crystallites) can be reasonably compared to data from experimental cokes heat treated at temperatures above 1500 K. The hydrogen content of heat treated cokes above this temperature is usually less than ~0.1 wt. % [9] [49]. Also, it is reasonable to assume that coke crystallites form the majority of any coke at these high temperatures, that is most of the volatile matter is removed or transformed. This temperature consideration is not very limiting for the prediction of the desulfurization of coke crystallites since the critical step in the desulfurization of cokes is observed experimentally to occur at temperatures over ~1500 K [102]. The study of the evolution of sulfur in cokes below ~1500 K will be developed in future work on the ternary carbon/hydrogen/sulfur system as the presence of hydrogen increases the number of possible forms that sulfur may take in coke crystallites.

On $C6_6$ sites, only a single type of sublattice species (i.e. chemical species) is allowed to be positioned in the same fashion as the carbon/hydrogen system developed previously [96]. Figure 5.2 illustrates how this chemical species is represented in the model. This species does not contain sulfur atoms and is named $C6_6 - \left(\frac{C_6}{3}\right)\left(\frac{-}{2}\right)\left(\frac{-}{1}\right)$. Double carbon-carbon bonds are fully delocalized in this species, as in the case of graphitic carbon atoms.

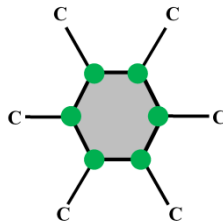


Figure 5.2 : The $C6_6 - \left(\frac{C_6}{3}\right)\left(\frac{-}{2}\right)\left(\frac{-}{1}\right)$ species [96];

Green circles represent carbon atoms that are individually shared between three neighboring sites

On $C4_3$ sites, two chemical species, $C4_3 - \left(\frac{C_2}{3}\right)\left(\frac{C_2}{2}\right)\left(\frac{C_2}{1}\right)$ (same as in the carbon/hydrogen system [96]) and $C4_3 - \left(\frac{C_2}{3}\right)\left(\frac{C_2}{2}\right)\left(\frac{S}{1}\right)$ (new to the carbon/sulfur system), are defined in the carbon/sulfur idealized crystallite model. This last sublattice species is of thiophenic nature. Figure 5.3 illustrate how these chemical species are represented. Bonding structures which resulted in less stable structures at equilibrium were not considered and may be added in an extended version of

the model for non-equilibrium conditions. For example, the chemical species $C4_{3-}\left(\frac{C_2}{3}\right)\left(\frac{C_2}{2}\right)\left(\frac{C_2S_2}{1}\right)$ (2 sulfur atoms bonded to the blue carbon atoms in Figure 5.3a with a carbon/sulfur double bond) was found to be energetically less stable by $\sim 1000 \text{ kJ mol}^{-1}$ using the approach developed for this model.

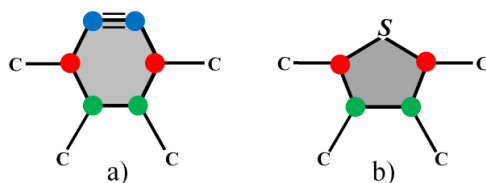


Figure 5.3 : a) $C4_{3-}\left(\frac{C_2}{3}\right)\left(\frac{C_2}{2}\right)\left(\frac{C_2}{1}\right)$ species [96]; b) $C4_{3-}\left(\frac{C_2}{3}\right)\left(\frac{C_2}{2}\right)\left(\frac{S}{1}\right)$ species;

Green circles represent carbon atoms that are individually shared between three neighboring sites. Red circles represent carbon atoms that are individually shared between two neighboring sites. Blue circles represent carbon atoms that are proper to the main site. The carbon/carbon single bonds between the red and blue carbon atoms in a) are localized bonds.

On $C5_4$ sites, the model considers that four sublattice species can be present under the size constrained equilibrium conditions. Two of these sublattice species, $C5_{4-}\left(\frac{C_3}{3}\right)\left(\frac{C_2}{2}\right)\left(\frac{C^-}{1}\right)$ (Figure 5.4a) and $C5_{4-}\left(\frac{C_3}{3}\right)\left(\frac{C_2}{2}\right)\left(\frac{C^+}{1}\right)$ (Figure 5.4b), are inherited from the carbon system [96]). Two additional species, $C5_{4-}\left(\frac{C_3}{3}\right)\left(\frac{C_2}{2}\right)\left(\frac{S}{1}; \frac{-}{1}\right)$ (Figure 5.4c) and $C5_{4-}\left(\frac{C_3}{3}\right)\left(\frac{C_2}{2}\right)\left(\frac{S}{1}; \frac{+}{1}\right)$ (Figure 5.4d), are containing sulfur, also under a thiophenic form. The $C5_{4-}\left(\frac{C_3}{3}\right)\left(\frac{C_2}{2}\right)\left(\frac{C^-}{1}\right)$ and $C5_{4-}\left(\frac{C_3}{3}\right)\left(\frac{C_2}{2}\right)\left(\frac{C^+}{1}\right)$ sublattice species involve delocalized bonds around their edge carbon atom (identified as the blue atom in Figure 5.4).

For the $C5_{4-}\left(\frac{C_3}{3}\right)\left(\frac{C_2}{2}\right)\left(\frac{S}{1}; \frac{-}{1}\right)$ and $C5_{4-}\left(\frac{C_3}{3}\right)\left(\frac{C_2}{2}\right)\left(\frac{S}{1}; \frac{+}{1}\right)$ sublattice species on $C5_4$ sites, a delocalized positive or negative charge is assumed to be present in the final structure of the chemical species, this is why the charge is not strictly associated with sulfur in the name of species. The existence of this positive (or negative charge) is consequence of the substitution of the edge carbon atom (blue atom in Figure 5.4a and Figure 5.4b) by a sulfur atom). The fully bonded sulfur atom is unable to form a delocalized pi bond in the chemical species because of its electronic structure. For this reason, a positive or negative charge must be created to maintain the

same degree of freedom for the positioning of the double bonds in the chemical species. In an extreme case where all C5₄ sites would be occupied by the hypothetical neutral sublattice species $C5_{4-}\left(\frac{C_3}{3}\right)\left(\frac{C_2}{2}\right)\left(\frac{S}{1}\right)$ (no charge is present in this case), the resulting crystallite would possess a completely localized structure on the C5₄, C4₃ and C6₆ sites. This complete localization is not judged reasonable as the presence of surface sulfur on the resonance structure of the entire crystallite is expected to only affect the surface sites. Hence, it was decided not to use the single neutral species approach for C5₄ sites.

The creation of the electrical charge associated to the selected $C5_{4-}\left(\frac{C_3}{3}\right)\left(\frac{C_2}{2}\right)\left(\frac{S}{1}; \frac{-}{1}\right)$ and $C5_{4-}\left(\frac{C_3}{3}\right)\left(\frac{C_2}{2}\right)\left(\frac{S}{1}; \frac{+}{1}\right)$ sublattice species is a result of the charge neutralisation step in the enthalpy thermodynamic paths of the concerned species presented in Section 5.2.3 (the charge neutralisation step was presented previously for the carbon/hydrogen system [96]).

As stated in Section 5.2.1, the electronic neutrality of the whole crystallite is imposed by the model. In the previous carbon system [96], the neutrality of the crystallite was defined using the equality $y_{C5_{4-}\left(\frac{C_3}{3}\right)\left(\frac{C_2}{2}\right)\left(\frac{C^+}{1}\right)} = y_{C5_{4-}\left(\frac{C_3}{3}\right)\left(\frac{C_2}{2}\right)\left(\frac{C^-}{1}\right)}$ in Eq. 5.6. For the carbon/sulfur system, the new neutrality condition is defined as follow:

$$y_{C5_{4-}\left(\frac{C_3}{3}\right)\left(\frac{C_2}{2}\right)\left(\frac{C^+}{1}\right)} + y_{C5_{4-}\left(\frac{C_3}{3}\right)\left(\frac{C_2}{2}\right)\left(\frac{S}{1}; \frac{+}{1}\right)} = y_{C5_{4-}\left(\frac{C_3}{3}\right)\left(\frac{C_2}{2}\right)\left(\frac{C^-}{1}\right)} + y_{C5_{4-}\left(\frac{C_3}{3}\right)\left(\frac{C_2}{2}\right)\left(\frac{S}{1}; \frac{-}{1}\right)}$$

As was the case for the C4₃ sulfur-containing species, C5₄ chemical species with less stable structures were not considered in the present work. For example, the chemical species $C5_{4-}\left(\frac{C_3}{3}\right)\left(\frac{C_2}{2}\right)\left(\frac{CS}{1}; \frac{(+;-)}{1}\right)$ (1 sulfur atoms bonded to the blue carbon atom in Figure 5.4a or Figure 5.4b with a carbon/sulfur double bond) was found to be energetically less stable by ~235 kJ mol⁻¹ using the approach developed for this model. This is due to the fact that the delocalized charge previously discussed for the $C5_{4-}\left(\frac{C_3}{3}\right)\left(\frac{C_2}{2}\right)\left(\frac{S}{1}; \frac{-}{1}\right)$ and $C5_{4-}\left(\frac{C_3}{3}\right)\left(\frac{C_2}{2}\right)\left(\frac{S}{1}; \frac{+}{1}\right)$ must still be present in this hypothetical chemical species to maintain the same degree of freedom for the positioning of the double bonds due to the presence of a double bonded sulfur atom.

For $C4_3$ sites, it is important to note that no charge was implied in the $C4_3-\left(\frac{C_2}{3}\right)\left(\frac{C_2}{2}\right)\left(\frac{S}{1}\right)$ chemical species as the resonance of the entire crystallite was found to be independent of the resonance of the chemical species present on the $C4_3$ sites.

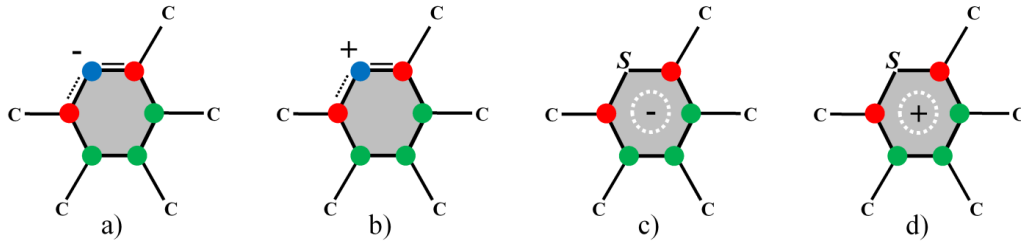


Figure 5.4 : a) $C5_4-\left(\frac{C_3}{3}\right)\left(\frac{C_2}{2}\right)\left(\frac{C^-}{1}\right)$ species [96]; b) $C5_4-\left(\frac{C_3}{3}\right)\left(\frac{C_2}{2}\right)\left(\frac{C^+}{1}\right)$ species [96];
c) $C5_4-\left(\frac{C_3}{3}\right)\left(\frac{C_2}{2}\right)\left(\frac{S}{1}; \frac{-}{1}\right)$ species; d) $C5_4-\left(\frac{C_3}{3}\right)\left(\frac{C_2}{2}\right)\left(\frac{S}{1}; \frac{+}{1}\right)$ species;

Green circles represent carbon atoms that are individually shared between three neighboring sites. Red circles represent carbon atoms that are individually shared between two neighboring sites. Blue circles represent carbon atoms that are proper to the main site. The double bond in a) and b) drawn in the upper position is actually delocalized around the blue carbon atom. The positive (or negative) charge in c) and d) is assumed to be completely delocalized in the structure since its presence is directly linked to the resonance of the double bonds of green and red carbon atoms

The nomenclature used so far to describe the composition of each chemical species will be simplified to allow a concise discussion of the thermodynamic paths used to obtain the enthalpy and entropy contributions (the simplified terms are stated in Table 5.1). The simplified nomenclature for the pure carbon sublattice species was already defined in previous work for the carbon/hydrogen system [96]).

5.2.3 Enthalpy of sublattice species

As stated in Section 5.2.1 and discussed in the previous work on the carbon/hydrogen system [96], the terms G_{Ci_j} must be quantified by defining H_{Ci_j} and S_{Ci_j} with appropriate thermodynamic paths. The thermodynamic paths of the pure carbon chemical species were presented in the previous carbon/hydrogen system [96]. The reference states for the thermodynamic paths are defined as carbon in the form of infinite size graphite at 298.15 K and 1 atm and monatomic neutral gaseous sulfur at 298.15 K and 1 atm (data for the reference states

taken from a previous assessment [68]). Monoatomic gaseous sulfur is selected because it is assumed to bond to graphite as single free atoms. The same approach as the one developed for the carbon/hydrogen system is applied for the thermodynamic paths of the carbon/sulfur system. This approach is based on the two following assumptions [96]:

- 1) When a chemical bond is broken in a chemical structure, an enthalpic (and entropic) effect occurs on the local area where the bond was broken in the sublattice species
- 2) When a chemical bond is broken, a secondary effect occurs on the rest of the structure of the chemical species which modifies the enthalpy/entropy of the structure/environment of the entire sublattice species.

In the carbon/hydrogen system, the second assumption played an important role in the development of the thermodynamic paths (both for the entropy and the enthalpy paths). However, for the carbon/sulfur system, the secondary effect of breaking/forming chemical bonds to add sulfur atoms to coke crystallites is assumed to be negligible for the structure/environment of the entire sublattice species (considering that the sulfur is present in coke crystallites using the representation in Figures 5.3 and 5.4). The reasoning behind this hypothesis is that sulfur atoms are assumed as substitutive atoms (thiophenic substitution) in the chosen chemical species for the carbon/sulfur system while, in the carbon/hydrogen system, they are attached to the surface of coke crystallites. Summarily, it is assumed that the environment/structure of the chemical species does not “see”, in terms of global resonance and structure, a difference between the sulfur-containing chemical species and the starting point (defined in Table 5.1) of the sulfur-containing species of the thermodynamic paths. This consideration applies for the enthalpy and entropy thermodynamic paths presented in Table 5.1.

It is important to point out that the substitution of sulfur still impact the enthalpy/entropy of the environment of the chemical species if the starting point is the $C6_{6-}\left(\frac{C_6}{3}\right)\left(\frac{C_2}{2}\right)\left(\frac{C_1}{1}\right)$ sublattice species (i.e. graphite, see Figure 5.2). The effect on the enthalpy/entropy of the environment/structure of sulfur-containing sublattice species is conserved when the starting point thermodynamic path is defined as either the $C4_{3-}\left(\frac{C_2}{3}\right)\left(\frac{C_2}{2}\right)\left(\frac{C_2}{1}\right)$ sublattice species (using the simplified nomenclature, $C4_3$ sublattice species) or the $C5_{4-}\left(\frac{C_3}{3}\right)\left(\frac{C_2}{2}\right)\left(\frac{C_1}{1}\right)$ and $C5_{4-}\left(\frac{C_3}{3}\right)\left(\frac{C_2}{2}\right)\left(\frac{C_1^+}{1}\right)$ sublattice species (using the simplified nomenclature, $C5_4^-$ or $C5_4^+$).

For the enthalpy paths, the hypothesis that the substitution of carbon atoms with sulfur atoms does not change the structure/environment of the chemical species implies that the enthalpy of the carbon/sulfur bond in C_5S^+ (and C_5S^-) chemical species must be similar to the carbon/sulfur bond enthalpy in the C_4S chemical species (this was not the case for the carbon/hydrogen bond in the previously discussed carbon/hydrogen system [96]). However, the two bond enthalpies are expected to be slightly different (within experimental error) as the final assumed geometry of the C_5S^+ (and C_5S^-) chemical species is slightly different than the one of the C_4S . The bond enthalpy in the C_4S is expected to be higher because the carbon/sulfur bonds in a C_4S are positioned in a more stable position compared to the C_5S^+ (and C_5S^-). In a previous work [103], the reported carbon/sulfur bond length in a thiophene chemical compound (structure with a 5 atoms pentagonal structure similar to the structure of the C_4S chemical species) was evaluated at 0.168 ± 0.002 nm. In another study [104], the reported carbon/sulfur bond length in a phenothiazine chemical compound (6 atoms hexagonal structure similar to the C_5S^+ or C_5S^- chemical species) was evaluated at ~ 0.176 nm. For this reason, the value of carbon/sulfur bond enthalpy in the C_4S chemical species is expected to be more negative (i.e. more stable) than the carbon/sulfur bond in the C_5S^+ (and C_5S^-) chemical species. The final values were arbitrarily chosen to slightly minimize the errors in the prediction of the desulfurization curves in Figures 5.9, 5.10 and 5.11. For example, adjusting both carbon/sulfur bond enthalpies from a common value of ~ 317 kJ mol⁻¹ to the values presented in Table 5.2 reduced the error on the desulfurization temperatures by $\sim 5\%$ for sulfur contents above 1 wt. % and $L_a = 5$ nm (the error reduction is negligible below 1 wt.% sulfur). The various final enthalpies that will be used to calculate the thermodynamic paths presented in Table 5.1 are given in Table 5.2.

In the case of a C_4S chemical species, the starting point is the C_4 chemical species. Two single carbon/carbon bonds and one triple carbon/carbon bonds are broken to initiate the thermodynamic paths. Afterward, the monoatomic neutral gaseous sulfur atom is bonded to the structure with the formation of the carbon/sulfur bonds. The two free carbon atoms must be graphitised so they can be removed from the system. To do so, it is assumed that they are rebounded to 3 pre-existing C_4 edge carbon atoms (since this carbon atom is liberated from a C_4 structure) with the formation of three localized single carbon/carbon bonds (one for each C_4 surface). This is taken into account by using the negative value of the enthalpy of sublimation of graphite ($\Delta H_{C\text{-sublim}}$, in Table 5.2). However, since all electrons are localized in the pre-existing

C4₃ edge carbon atoms, a double carbon/carbon bond must be created from one of the pre-existing single carbon/carbon bonds and all 4 localized electrons (3 for the C4₃ surface and 1 for the rebounded carbon atom) are delocalized. This extra step finalizes the graphitisation of the carbon atoms. Finally, the two graphitised carbon atoms are removed from the system.

In the case of a C5₄S⁺ chemical species, the starting point is the C5₄⁻ chemical species (important to note that the final chemical species possess an electronic charge opposite to the starting chemical species). As for the C5₄H chemical species in the carbon/hydrogen system [96], a charge neutralisation step is assumed to occur. In its neutral state, the reference monoatomic gaseous sulfur atom possesses two free electrons. To complete its bonding state, this sulfur atom releases its two free electrons. The resulting S²⁺ reacts with the edge carbon atom (identified as the blue atom in Figure 5.4a) of the starting C5₄⁻ to neutralise the charge. However, the edge carbon atom must take one of the electrons from the starting C5₄⁻ chemical species structure. This is necessary so that the edge carbon atom possess the same electronic charge (but of opposite sign) when compared to the sulfur atom. Afterward, the edge carbon atom gives its two extra electrons with negative value of the first and second electronic affinity enthalpy of carbon. The sulfur atom takes the two electrons with the negative value of the first and second ionisation enthalpy of sulfur. This neutralisation step is necessary to maintain the full delocalisation of the double carbon/carbon bonds in the inner carbon atoms (as discussed in Section 5.2.2).

After the charge neutralisation step of the edge carbon atom, the delocalized electron of the edge carbon atom is localized. Afterward, a single carbon/carbon bond and a double carbon/carbon bond are broken. The free sulfur atom is then rebounded to the chemical species by forming two carbon/sulfur bonds. Finally, the free carbon atom (obtained from the breaking of the bonds around the edge carbon atom) must be graphitised so it can be removed from the system. To do so, it is assumed that they are rebounded to 3 pre-existing C5₄ edge carbon atoms (since this carbon atom is liberated from a C5₄ structure) with the formation of three carbon/carbon bonds (one for each C5₄ surface). This is taken into account by using the negative value of the enthalpy of sublimation of graphite ($\Delta H_{C\text{-sublim.}}$ in Table 5.2). Since all electrons are delocalized in the pre-existing C5₄ edge carbon atoms, it is assumed that the creation of these three carbon/carbon bonds includes the formation of the delocalized pi bond. Finally, the graphitised carbon atom is removed.

In the case of a C_5S^- chemical species, the starting point is the C_5S^+ chemical species. The enthalpy thermodynamic path is the same as the one for the C_5S^+ , but the charge neutralisation step of the C_5S^- is the opposite of the one of the C_5S^+ (in terms of giving/taking electrons on the sulfur atom, the edge carbon atom and the chemical species structure as detailed in Table 5.1).

5.2.4 Entropy of sublattice species

The entropy estimation of the sulfur-containing chemical species is based on the same principles as the ones used for the thermodynamic paths of the carbon/hydrogen system [96]. However, it was stated in Section 5.2.3 that the effect of breaking/forming chemical bonds on the structure/environment of the sulfur-containing species is assumed to be negligible (due to the fact that sulfur substitutes carbon atoms in the chosen chemical species). For this reason, the entropy thermodynamic paths do not need to consider the effect on the environment/structure of the chemical species (using the entropy of sublimation of graphite). The use of the bond entropies derived for the entropy of formation of gaseous organic molecules is sufficient for the entropy estimation of the sulfur-containing chemical species (Figure 5.3b, 5.4c and 5.4d). The reference states for the thermodynamic paths are defined as carbon in the form of infinite size graphite and monatomic neutral gaseous sulfur at 298.15 K and 1 atm [68]. Most of the bond entropies used in Table 5.1 were presented in the previous carbon/hydrogen system and are restated in Table 5.3 [96]. New bond entropies must be estimated for the carbon/sulfur system using Equations 5.8 and 5.9 using the same method as the one detailed in the carbon/hydrogen system.

$$\Delta S_{H-S} = \frac{\Delta S_{F(H_2S)}^0}{2} \quad 5.8$$

$$\Delta S_{C-S} = \left(\Delta S_{F(CH_3SH)}^0 - 3 \cdot \Delta S_{C-H} - 1 \cdot \Delta S_{S-H} \right) \quad 5.9$$

$\Delta S_{F(i)}^0$ is the entropy of formation of a simple gaseous chemical compound at 298.15K and 1 atm. This entropy of formation ($\Delta S_{F(i)}^0$) in Equations 5.8 and 5.9 is not the standard entropy of formation ($\Delta S_{298.15K}^0$) from stable elements at 298.15K as the reference states of carbon, hydrogen and sulfur were chosen as gaseous monoatomic carbon, gaseous monoatomic hydrogen and gaseous monoatomic sulfur at 298.15 K and 1 atm (values taken from prior assessment [68]).

$\Delta S_{F(i)}^0$ is evaluated for gaseous hydrogen sulfide (H_2S) and gaseous methyl mercaptan (CH_3SH) at -191.3 and $-529.2 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ using data from previous assessments [68] [78]. Gaseous carbon disulfide (CS_2) is not selected for the estimation of the entropy of the carbon/sulfur single bond because sulfur is bonded to the carbon atom in CS_2 through a carbon/sulfur double bond. For comparison purpose only, the use of a mathematical approach very similar to the one showed in Equations 5.8 and 5.9 would estimate the entropy of the carbon/sulfur double bond at $-127.5 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ if CS_2 were to be considered instead of CH_3SH . It is encouraging that this result for the carbon/sulfur double bond is slightly more negative than the value for the carbon/sulfur single bond entropy calculated with methyl mercaptan ($-110.8 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ as showed in Table 5.3).

Another possible case would have been to directly use the gaseous thiophene ($\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$) chemical compound for the calculation of the carbon/sulfur single bond entropy. However, the chemical structure of thiophene is more complex than the one of methyl mercaptan. For this reason, it is less reasonable to assume that the entropy of formation $\Delta S_{F(i)}^0$ in Equations 5.8 and 5.9 is due solely to the simple formation of the chemical bonds if thiophene were to be used instead of methyl mercaptan. To be coherent with approach developed in the carbon/hydrogen system [96], the final choice of the chemical species must be based on the simplicity of its chemical structure to calculate the values for isolated bond entropies rather than considering the closest structure/environment for the concerned chemical bond. It was decided that the two concepts were to be separated in two distinct contributions for the calculation of the entropy thermodynamic paths due to the lack of reliable experimental data on the entropy of coke crystallites. For comparison purpose, the value of carbon/sulfur single bond entropy calculated using the thiophene compound and the ΔS_{C-H} , ΔS_{C-C} and $\Delta S_{C=C}$ terms of Table 5.3 would be evaluated at $-77.7 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. This value is less negative than the value calculated with methyl mercaptan ($-110.8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) due to the fact that the entropies of the carbon/hydrogen and carbon/carbon bonds were calculated considering simple molecules (for example, methane or ethane) rather than more complex, cyclic molecules (pentane for example). In a hypothetical case where the ΔS_{C-C} and $\Delta S_{C=C}$ terms in Table 5.3 would have been calculated using the cyclopentane compound and the ΔS_{C-H} from Table 5.3, the ΔS_{C-C} (and $\sim\Delta S_{C=C}$) would have been both evaluated at approximately $-113.5 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (when ethane is used in Table 5.3 for the same calculation, the ΔS_{C-C} is evaluated at $-128.8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$). Using this corrected value for the entropy of the carbon/carbon simple bond (and approximately for the carbon/carbon double bond), the ΔS_{C-H}

from Table 5.3 and the thiophene compound, the carbon/sulfur bond entropy ΔS_{C-S} would be evaluated at approximately $-104.4 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. This value is reasonably close to the value for the isolated carbon/sulfur single bond presented in Table 5.3 ($-110.8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$). However, considering the importance of estimating isolated bond entropies (no structure effects) for the application of the present entropy estimation method, the value of $-110.8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ is considered to be the most appropriate for the present work. For a final comparison, the carbon/sulfur single bond entropy calculated using the ΔS_{C-H} , ΔS_{C-C} and $\Delta S_{C=C}$ terms of Table 5.3 and the gaseous ethanethiol compound ($\text{C}_2\text{H}_6\text{S}$) would result in a bond entropy estimation of approximately $-113 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

In the case of the entropy of the C_4S chemical species, the starting point of the thermodynamic paths is the C_4 chemical species. Afterward, two single isolated carbon/carbon bonds and one isolated triple carbon/carbon bond are broken to remove the two edge carbon atoms. The sulfur atom is then inserted in the structure with the formation of two single isolated carbon/sulfur bonds. The two free carbon atoms must be graphitised so they can be removed from the system (as already stated in Section 5.2.3 for the enthalpy thermodynamic paths). To do so, it is assumed that each free carbon atoms will reacts with three edge carbon atoms of three pre-existing C_4 chemical species. In the previous work on the carbon/hydrogen system [96], it was already supposed that the bonding of atomic species to the edge atoms of a C_4 chemical species (as surface atoms) did not impact the entropy of the environment/structure of the pre-existing C_4 chemical species. For this reason, it is assumed that each carbon is rebounded to the three edge atoms of the pre-existing C_4 chemical species by forming two isolated single carbon/carbon bonds and one isolated double carbon/carbon bond. Afterward, the two graphitised carbon atoms are removed from the system. The effect of electron delocalization on the entropy was previously supposed to be negligible for all entropy thermodynamic paths [96].

In the case of the entropy of the C_5S^+ and C_5S^- chemical species, the starting point of the thermodynamic path is the C_5^- or C_5^+ chemical species. The edge carbon atom is removed by breaking one isolated carbon/carbon double bond and one isolate single carbon/carbon bond. Afterward, the sulfur atom is inserted in the structure with the formation of two single isolated carbon/sulfur bonds. The free carbon atoms must be graphitised so it can be removed from the system. It is assumed that the free carbon atom is rebounded to three edge carbon atoms of three pre-existing C_5^+ (or C_5^-) chemical species. In the previous work on the carbon/hydrogen

system [96], it was supposed that the bonding of atomic species to the edge atoms of pre-existing $C5_4^+$ (or $C5_4^-$) chemical species (as surface atoms) changes the entropy of the environment/structure of the $C5_4^+$ (or $C5_4^-$) chemical species. For this reason, it is assumed that the carbon atom is rebounded to the three edge atoms of the pre-existing $C5_4^+$ (or $C5_4^-$) chemical species by using the negative value of the sublimation entropy of carbon. Afterward, the graphitised carbon atom is removed from the system.

Table 5.1: Thermodynamics paths used for the enthalpy/entropy of the sulfur containing sublattice species in Eq. 5.7 and Equations 5.3 to 5.5

Sublattice Species (complete nomenclature)	Sublattice Species (simplified)	Thermodynamic path for the enthalpy H_{Ci_j}	Thermodynamic path for the entropy S_{Ci_j}
$C4_3 - \left(\frac{C_2}{3}\right)\left(\frac{C_2}{2}\right)\left(\frac{S}{1}\right)$	$C4_3S$	$\begin{aligned} & \frac{3}{3} \cdot H_{C4_3} + \frac{3}{3} \cdot H_{Sulfur} \\ & - \frac{3}{3} (\Delta H_{C=C}) - \frac{6}{3} (\Delta H_{C-C}) + \frac{6}{3} (\Delta H_{C-S}^{C4_3}) \\ & - \frac{6}{3} (\Delta H_{C-sublim.}) + \frac{6}{3} (\Delta H_{C=C} - \Delta H_{C-C}) + \frac{6}{3} \left(\frac{12}{3} \Delta H_{RS}\right) \\ & - \frac{6}{3} \cdot H_{graphite} \end{aligned}$	$\begin{aligned} & \frac{3}{3} \cdot S_{C4_3} + \frac{3}{3} \cdot S_{Sulfur} \\ & - \frac{3}{3} \Delta S_{C=C} - \frac{6}{3} \cdot \Delta S_{C-C} + \frac{6}{3} \cdot \Delta S_{C-S} \\ & + \frac{6}{3} \left(\frac{3}{3} \Delta S_{C=C} + \frac{6}{3} \cdot \Delta S_{C-C}\right) - \frac{6}{3} \cdot S_{graphite} \end{aligned}$
$C5_4 - \left(\frac{C_3}{3}\right)\left(\frac{C_2}{2}\right)\left(\frac{S}{1}\right)$	$C5_4S^+$	$\begin{aligned} & \frac{3}{3} \cdot H_{C5_4^{(-)}} + \left(\frac{3}{3} \cdot H_{Sulfur} + \frac{3}{3} \cdot \Delta H_{FI-Sulfur} + \frac{3}{3} \cdot \Delta H_{SI-Sulfur}\right) \\ & + \left(\frac{3}{3} \cdot \Delta H_{FI} + \frac{3}{3} \cdot \Delta H_{SEA}\right) - \frac{3}{3} \Delta H_{RS} - \frac{3}{3} \Delta H_{C=C} - \frac{3}{3} \Delta H_{C-C} \\ & - \left(\frac{3}{3} \cdot \Delta H_{FI-Sulfur} + \frac{3}{3} \cdot \Delta H_{SI-Sulfur}\right) - \left(\frac{3}{3} \cdot \Delta H_{EA} + \frac{3}{3} \cdot \Delta H_{SEA}\right) \\ & + \frac{6}{3} (\Delta H_{C-S}^{C5_4}) - \frac{3}{3} (\Delta H_{C-sublim.}) - \frac{3}{3} \cdot H_{graphite} \end{aligned}$	$\begin{aligned} & \frac{3}{3} \cdot S_{C5_4^{(-)}} + \frac{3}{3} \cdot S_{Sulfur} - \frac{3}{3} \Delta S_{C=C} - \frac{3}{3} \cdot \Delta S_{C-C} \\ & + \frac{6}{3} \cdot \Delta S_{C-S} - \frac{3}{3} \Delta S_{C-sublim.} - \frac{3}{3} \cdot S_{graphite} \end{aligned}$
$C5_4 - \left(\frac{C_3}{3}\right)\left(\frac{C_2}{2}\right)\left(\frac{S}{1}\right)$	$C5_4S^-$	$\begin{aligned} & \frac{3}{3} \cdot H_{C5_4^{(+)}} + \left(\frac{3}{3} \cdot H_{Sulfur} + \frac{3}{3} \cdot \Delta H_{EA-Sulfur} + \frac{3}{3} \cdot \Delta H_{SEA-Sulfur}\right) \\ & + \left(\frac{3}{3} \cdot \Delta H_{SI} + \frac{3}{3} \cdot \Delta H_{EA}\right) - \frac{3}{3} \Delta H_{RS} - \frac{3}{3} \Delta H_{C=C} - \frac{3}{3} \Delta H_{C-C} \\ & - \left(\frac{3}{3} \cdot \Delta H_{EA-Sulfur} + \frac{3}{3} \cdot \Delta H_{SEA-Sulfur}\right) - \left(\frac{3}{3} \cdot \Delta H_{FI} + \frac{3}{3} \cdot \Delta H_{SI}\right) \\ & + \frac{6}{3} (\Delta H_{C-S}^{C5_4}) - \frac{3}{3} (\Delta H_{C-sublim.}) - \frac{3}{3} \cdot H_{graphite} \end{aligned}$	$\begin{aligned} & \frac{3}{3} \cdot S_{C5_4^{(+)}} + \frac{3}{3} \cdot S_{Sulfur} - \frac{3}{3} \Delta S_{C=C} - \frac{3}{3} \cdot \Delta S_{C-C} \\ & + \frac{6}{3} \cdot \Delta S_{C-S} - \frac{3}{3} \Delta S_{C-sublim.} - \frac{3}{3} \cdot S_{graphite} \end{aligned}$

In this table, $\Delta H_{FI-Sulfur}$ and $\Delta H_{SI-Sulfur}$ are the first and second ionization enthalpies of monoatomic sulfur, $\Delta H_{EA-Sulfur}$ and $\Delta H_{SEA-Sulfur}$ are the first and second electronic affinity enthalpies of monoatomic sulfur. ΔH_{FI} and ΔH_{SI} are the first and second ionization enthalpies of monoatomic carbon, ΔH_{EA} and ΔH_{SEA} are the first and second electronic affinity enthalpies of monoatomic carbon

Table 5.2: Model parameters for the enthalpy variations used in the thermodynamic paths in Table 5.1

Enthalpy Symbol	Enthalpy Description	Target Value (kJ mol ⁻¹)	Optimized Value (kJ mol ⁻¹)
$\Delta H_{\text{graphite } C-C}$	Delocalized carbon/carbon bond in graphite [96]	-480.114 [19]	-468.608 ^{a)} [96]
ΔH_{C-C}	Single carbon/carbon bond in graphite [96]	-368.192 [33]	-368.192 [96]
$\Delta H_{C=C}$	Double carbon/carbon bond in graphite [96]	-677.808 [33]	-677.808 [96]
$\Delta H_{C\equiv C}$	Triple carbon/carbon bond in graphite [96]	-891.192 [33]	-891.192 [96]
ΔH_{C-S}^{C43}	Carbon/sulfur bond in diphenyl sulfide	-327.600 \pm 10.5 [71]	-330.620 ^{b)}
ΔH_{C-S}^{C54}	Carbon/sulfur bond in diphenyl sulfide	-327.600 \pm 10.5 [71]	-317.356 ^{b)}
ΔH_{FI}	First ionization of carbon [96]	1 086.455 [74]	1 087.840 ^{d)} [96]
ΔH_{EA}	Electronic affinity of carbon [96]	-121.780 [75]	-121.780 [96]
ΔH_{RS}	Resonance stabilization [96]	-16.401 [32]	-16.401 ^{e)} [96]
$\Delta H_{sp^2-sp^1}$	Carbon sp ² to sp ¹ hybridization change [96]	-13.000 [76]	-13.000 ^{f)} [96]
$\Delta H_{\text{Inter-planar}}$	Inter-planar cohesive energy [96]	-4.184 [19]	-4.184 [96]
$\Delta H_{C-Sublim.}$	Enthalpy of sublimation for graphite considering the reaction C(graphite) \rightarrow C(gas) ^{g)}	716.670 [68]	716.670

a) Model value adjusted to be consistent with [33] since a graphitic carbon/carbon bond should be close to 1/3 of a carbon/carbon double bond in graphite and 2/3 of a carbon/carbon single bond in graphite; b) Bond energies adjusted within experimental error based on the reported carbon/sulfur chemical bond lengths given in the literature [103] [104] as detailed in Section 5.2.3 to better predict coke desulfurization; d) Value slightly adjusted to be consistent with other experimental data; e) Enthalpy associated with the delocalization of 1 electron in graphite; f) Estimated from the enthalpy difference of a C-H bond in a sp¹ carbon and a sp² carbon; g) note that the real enthalpy of sublimation of graphite is different than the value of 716.670 kJ mol⁻¹ as graphite sublimates into a C(g), C₂(g), C₃(g),..., C_i(g) mixture. The value shown in this table was calculated as the enthalpy difference [H_{C(gas, 298.15K, 1 atm)} - H_{C(graphite, 298.15K, 1 atm)}]

Table 5.3: Model parameters for the entropy variations used in the thermodynamic paths in Table 5.1

Entropy Symbol	Entropy Description	Model Value ^{a)} (J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹)
ΔS_{C-H}	forming a single carbon/hydrogen bond in graphite [96]	-107.6 ^{b)} [96]
ΔS_{C-C}	forming a single carbon/carbon bond in graphite [96]	-128.8 ^{c)} [96]
$\Delta S_{C=C}$	forming a double carbon/carbon bond in graphite [96]	-132.5 ^{d)} [96]
$\Delta S_{C\equiv C}$	forming a triple carbon/carbon bond in graphite [96]	-141.5 ^{e)} [96]
ΔS_{S-H}	forming a single sulfur/hydrogen bond	-95.6 ^{f)}
ΔS_{C-S}	forming a single carbon/sulfur bond in graphite	-110.8 ^{g)}
$\Delta S_{C-sublim.}$	Entropy of sublimation for graphite [96] considering the reaction C(graphite) \rightarrow C(gas) ⁱ⁾	152.4 ^{h)} [96]

a) Values assumed to be independent of T; b) Estimated with the ΔS_r^0 of methane from C(g) and H(g) (monoatomic carbon gas C(g) is the reference state in this case because ΔS_r^0 must be evaluated with gaseous reactants to remove the impact of phase transformation) ; c) Estimated with the ΔS_r^0 of ethane from C(g) and H(g); d) Estimated with the ΔS_r^0 of 2-pentene from C(g) and H(g); e) Estimated with the ΔS_r^0 of acetylene from C(g) and H(g); f) Estimated with the ΔS_r^0 of H₂S from H(g) and S(g); g) Estimated with the ΔS_r^0 of methyl mercaptan CH₃SH from C(g), H(g) and S(g); h) From [68]; i) note that the real entropy of sublimation of graphite is different than the value of 152.4 J mol⁻¹ K⁻¹ as graphite sublimates into a C(g), C₂(g), C₃(g),..., C_i(g) mixture. The value shown in this table was calculated as the entropy difference [S_{C(gas, 298.15K, 1 atm)} - S_{C(graphite, 298.15K, 1 atm)}]

5.3 Results and discussion

Phase equilibrium can be computed in the studied chemical system by Gibbs energy minimization provided a Gibbs energy function is available for every potential phase. The equilibrium calculations integrating the carbon/sulfur coke crystallites model were performed using the FactSage Thermochemical Software [22] [21].

For the C-S system, two phases are considered: the solid size-constrained coke crystallites, with its Gibbs energy function described by Eq. 5.6, and an ideal gas phase containing the following molecular species: $S(g)$, $S_2(g)$, $S_3(g)$, $S_4(g)$, $S_5(g)$, $S_6(g)$, $S_7(g)$, $S_8(g)$, $CS(g)$, $CS_2(g)$, $C(g)$, $C_2(g)$ and $C_3(g)$. These species account for all reported gaseous species in the carbon/sulfur system to the best of our knowledge. It is important to note that $H_2S(g)$ is not included in the present calculations since this species is part of the carbon/sulfur/hydrogen ternary system (this system will be developed in future work). For this reason, the present predictive calculations are only made for coke with little to no hydrogen content (i.e. heat treatments above 1500 K) as stated in Section 5.2.2. However, the present predictive calculations are still relevant as the major desulfurization step is known to occur at temperature over 1500K. Carbon as graphite of infinite size is excluded from the following calculations as the crystallites are size constrained by L_a and L_c .

For the sake of clarity, two theoretical sulfur contents are defined to illustrate the effect of sulfur on the Gibbs energy of the crystallite depending on the calculated site fractions of sulfur-containing chemical species in Eq. 5.6. The first theoretical sulfur content is defined as the sulfur content of idealized coke crystallite with $C4_3$ *Occupied Sulfur Sites* (called “(C4₃)OSS”) and is presented in Figure 5.5. The (C4₃)OSS sulfur content correspond to coke crystallites where all $C4_3$ sites are occupied by the $C4_3S$ (Figure 5.3b) chemical species and all the $C6_6$ sites and $C5_4$ sites are occupied by sulfur free chemical species (respectively Figure 5.2 and Figure 5.4a/Figure 5.4b). The second theoretical sulfur content is defined as *Fully Occupied Sulfur Sites* (FOSS) sulfur content and is presented in Figure 5.5. The FOSS sulfur content is the maximal sulfur content of the idealized crystallites and it corresponds to coke crystallites where all $C4_3$ and $C5_4$ sites are occupied by the $C4_3S$ (Figure 5.3b) and $C5_4S^-/C5_4S^+$ (Figure 5.4c and Figure 5.4d) chemical species. The (C4₃)OSS and FOSS sulfur contents are calculated using the mass balances

for carbon and sulfur atoms using Eq. 5.2 (results in Figure 5.5). These two sulfur contents are used to discuss the results presented in Section 5.3.1.

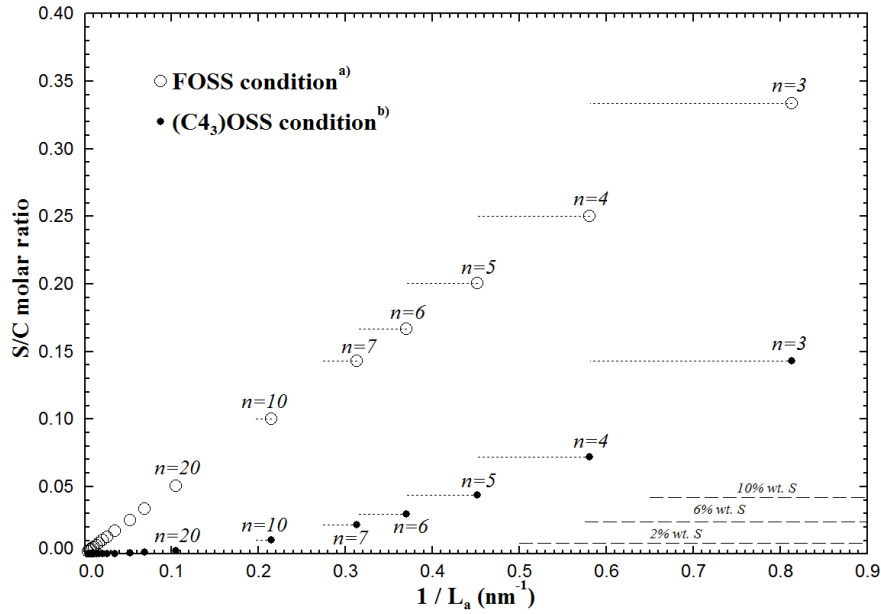


Figure 5.5 : Size dependence of the sulfur content of coke crystallites under FOSS and (C₄₃)OSS condition;

a) FOSS condition defined as $y_{C4_3(\frac{C_2}{3})(\frac{C_2}{2})(\frac{S}{1})} = y_{C6_6(\frac{C_6}{3})(\frac{C_2}{2})(\frac{S}{1})} = 1.0$ and $y_{C5_4(\frac{C_3}{3})(\frac{C_2}{2})(\frac{S}{1})} = y_{C5_4(\frac{C_3}{3})(\frac{C_2}{2})(\frac{S}{1})} = 0.5$ b) (C₄₃)OSS condition defined as $y_{C4_3(\frac{C_2}{3})(\frac{C_2}{2})(\frac{S}{1})} = y_{C6_6(\frac{C_6}{3})(\frac{C_2}{2})(\frac{S}{1})} = 1.0$ and $y_{C5_4(\frac{C_3}{3})(\frac{C_2}{2})(\frac{C}{1})} = y_{C5_4(\frac{C_3}{3})(\frac{C_2}{2})(\frac{C}{1})} = 0.5$

Empty and full circle symbols are the lower L_a values from the L_a range calculated with Eq. 5.1;
Mass balances calculated with Eq. 5.2;

5.3.1 Thermodynamic properties of coke crystallites under the FOSS or the (C₄₃)OSS condition

The relative enthalpy and absolute entropy of the idealized crystallite is presented under the FOSS condition ($y_{C4_3(\frac{C_2}{3})(\frac{C_2}{2})(\frac{S}{1})} = 1.0$ and $y_{C5_4(\frac{C_3}{3})(\frac{C_2}{2})(\frac{S}{1})} = y_{C5_4(\frac{C_3}{3})(\frac{C_2}{2})(\frac{S}{1})} = 0.5$ in Eq. 5.6) and under the (C₄₃)OSS condition ($y_{C4_3(\frac{C_2}{3})(\frac{C_2}{2})(\frac{S}{1})} = 1.0$ and $y_{C5_4(\frac{C_3}{3})(\frac{C_2}{2})(\frac{C}{1})} = y_{C5_4(\frac{C_3}{3})(\frac{C_2}{2})(\frac{C}{1})} = 0.5$). The maximal amount of surface sulfur was previously defined as the FOSS condition (*Fully Occupied Sulfur Sites*). Calculations for idealized crystallites with no surface sulfur

($y_{C5_4-(\frac{C_3}{3})(\frac{C_2}{2})(\frac{C^+}{1})} = y_{5_4-(\frac{C_3}{3})(\frac{C_2}{2})(\frac{C^-}{1})} = 0.5$ and $y_{C4_3-(\frac{C_2}{3})(\frac{C_2}{2})(\frac{C_2}{1})} = 1.0$ in Eq. 5.6) are also presented for comparison purpose.

Figures 5.6 and 5.7 present the crystallite size dependence of the enthalpy and entropy functions for idealized crystallites composed of carbon atoms only (i.e. sulfur free condition) and idealized crystallites under FOSS / (C4₃)OSS condition. The upper and lower values of the enthalpies/entropies are presented for each range of crystallite size (each range corresponds to a integer value of n derived from Eq. 5.1). The data represented by the empty circles are the calculations for cokes where no sulfur containing chemical species are present. In Figure 5.6, it can be seen the addition of sulfur on the C4₃ sites predicts a reduction of the enthalpy of the overall crystallite (stabilizing effect at all temperatures). However, an increase in the enthalpy of the overall crystallite is observed when the addition of sulfur is made on the C5₄ sites (obtained with the difference between the value under FOSS condition and the value under (C4₃)OSS condition). Overall, the addition of sulfur is predicted to be favored on the C4₃ sites over the C5₄ sites using the present model for the carbon/sulfur system. In Figure 5.7, it can be seen the addition of sulfur on the C4₃ sites predicts a reduction of the entropy of the overall crystallite (destabilizing effect at all temperatures). However, an increase in the entropy of the overall crystallite is observed when the addition of sulfur is made on the C5₄ sites. From this observation, it is possible to conclude that the model will favor the presence of sulfur on C4₃ sites at lower temperature, but that a transition will occur at higher temperatures where both sites will be stable for sulfur atoms.

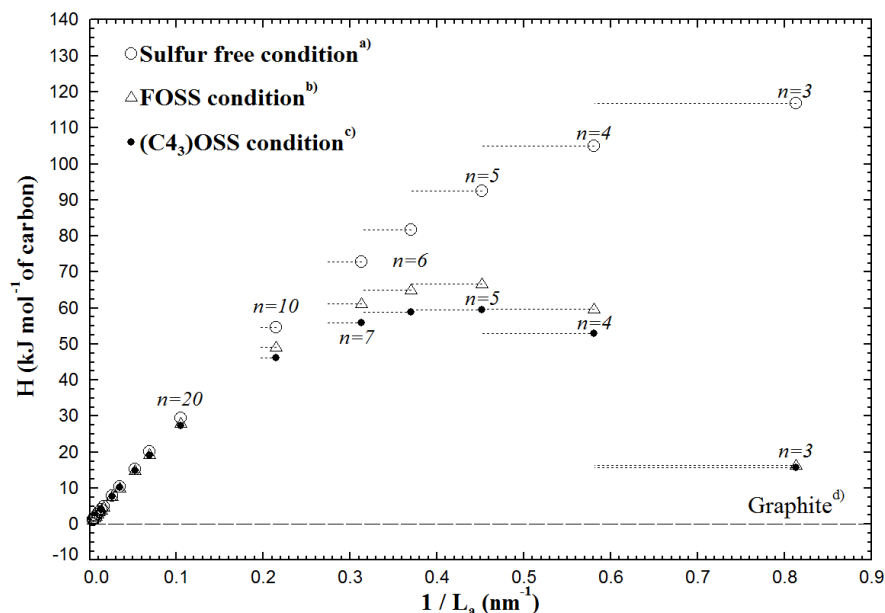


Figure 5.6 : Size dependence of the enthalpy of idealized coke crystallites under FOSS / (C₄₃)OSS condition in comparison with graphite at 300 K;

Triangle and circle symbols are the lower L_a values from the L_a range calculated with Eq. 5.1
a) coke composed of 1 mol of carbon only; b) coke under FOSS condition for 1 mol of carbon;
c) coke under (C₄₃)OSS condition for 1 mol of carbon; d) enthalpy of graphite at 300 K [68].

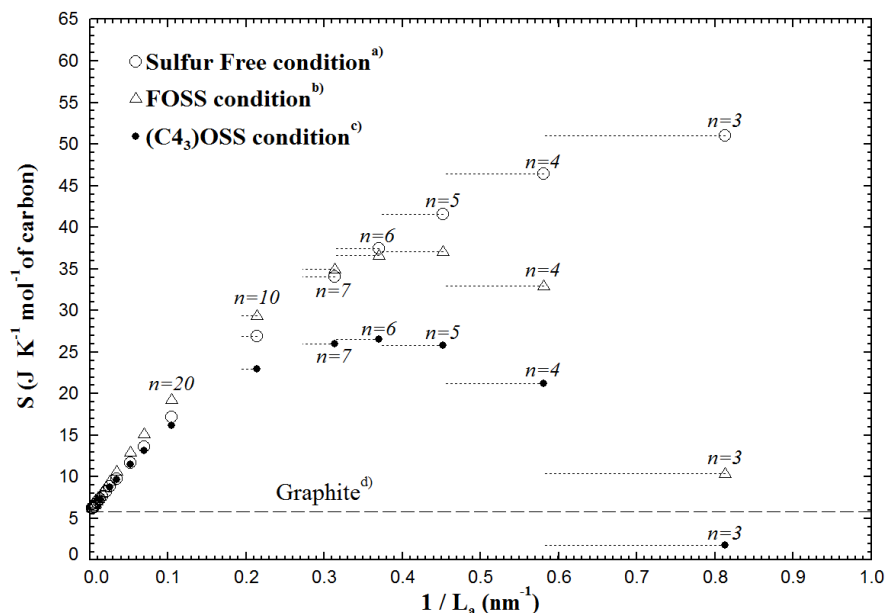


Figure 5.7: Size dependence of the entropy of idealized coke crystallites under FOSS / (C₄₃)OSS condition in comparison with graphite at 300 K;

Triangle and circle symbols are the lower L_a values from the L_a range calculated with Eq. 5.1
a) coke composed of 1 mol of carbon only; b) coke under FOSS condition for 1 mol of carbon;
c) coke under (C₄₃)OSS condition for 1 mol of carbon; d) enthalpy of graphite at 300 K [68].

5.3.2 Phase diagrams for the carbon/sulfur system with idealized coke crystallite for various L_a

The computation of phase diagrams at thermodynamic equilibrium for the carbon/sulfur system (considering size constrained coke crystallites) can be accomplished using Gibbs energy minimization techniques. The formation of infinite size graphite is not permitted in these equilibrium calculations as the coke crystallites are constrained by size (L_a). However, it is known that coke starts to graphitise at temperatures above 1500 K [17]. For this reason, the phase diagram of the carbon/sulfur system with the size constrained crystallites is presented for temperature above 1500 K so the effect of crystallite size L_a evolution on the sulfur content of the coke crystallites can be observed. For sake of brevity, the carbon/sulfur phase diagram is not presented at temperatures below 1500 K since the main focus of the present work is the application of the model to the high temperature behavior of sulfur-containing coke crystallites.

Figure 5.8 is the calculated C-S phase diagram under GEC (*Gas Equilibrated Crystallites*, as defined in [96]) condition for idealized coke crystallites constrained in sizes with L_a between 2.214 and 40.10 nm corresponding to values of n between 5 and 81. The sulfur content under thermodynamic equilibrium conditions (T, P) of the idealized coke crystallites is defined as the sulfur content for the GEC condition. Three equilibrium zones can be distinguished in Figure 5.8. The very low sulfur region labelled “Coke Crystallites” is characterized by single-phase idealized coke crystallites. The sulfur content in this zone is assumed to be entirely formed of hydrogen atoms located on the idealized crystallites, but at content below FOSS. The highest sulfur region labelled “Gas Phase” is the single phase gas composed of the above mentioned gaseous species at internal equilibrium (i.e. equilibrium constants of all homogeneous gas reactions are respected). The middle region labelled “Coke and Gas Phase” is characterized by the presence of idealized coke crystallites in equilibrium with the carbon/sulfur gas phase. As a Gibbs energy minimization technique is used [22] [21], all calculated partial pressures respect the equilibrium constants of reactions involved between gaseous chemical species. The main components of the gas phase (for temperatures over 1500 K) in Figure 5.8 are predicted to be CS(g), CS₂(g), S₂(g) and S(g) for all crystallite sizes L_a . In Figure 5.8, the equilibrium between infinite size graphite and sulfur is presented for comparison purpose.

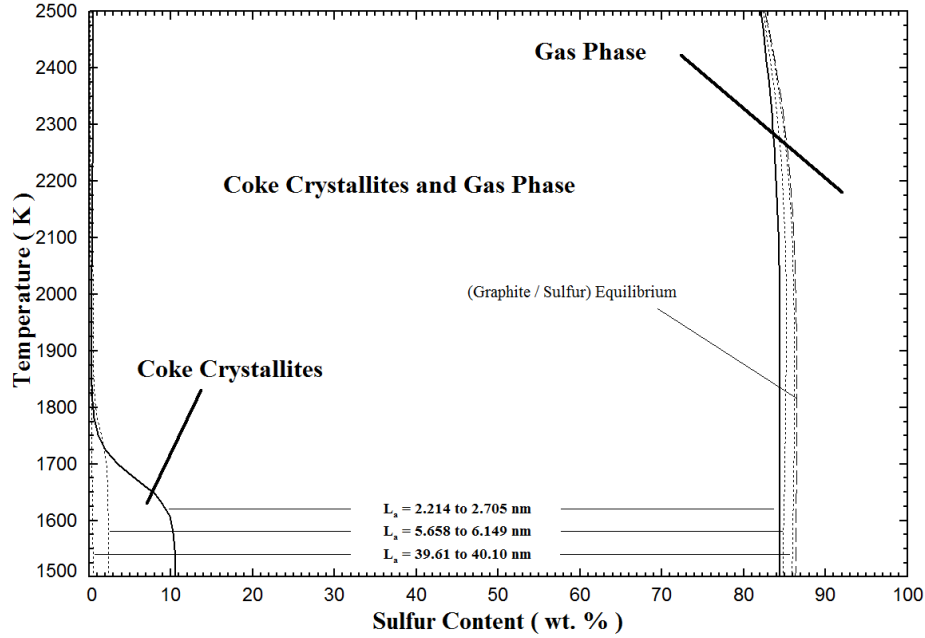


Figure 5.8 : Calculated phase diagram for the carbon/sulfur system under GEC condition for crystallites size L_a between 2.214 nm ($n = 5$) and 40.10 nm ($n = 81$)

5.3.3 Comparison of the model calculations with experimental coke desulfurization

In this section, the results predicted by the model for the thermal removal of sulfur from various experimental cokes are compared with reported experimental data. A great number of experimental studies on the thermal desulfurization of various types of cokes (ex: petroleum cokes, coal tar pitches cokes, ect) can be found in the literature [98] [105] [106] [107] [108].

The present work will only compare the model predictive calculations for the experimental thermal desulfurization of cokes where data is reported on the crystallite size L_c (or L_a since it was assumed in Section 5.2.1 that $L_c \approx L_a$) after heat treatment. It was already stated that the crystallite size L_c or (L_a) evolves in a notable manner at temperature above 1500 K [17]. This evolution is strongly dependent on key process parameters for the heat treatment (for example, the maximum temperature used in the heat treatment [105]) and on the nature of the studied coke crystallographic structure. It is important to know as precisely as possible the size of the crystallites in the coke to produce a valid comparative analysis with the model results.

Also, the model predictive thermal desulfurization will only be compared to measurements obtained from cokes with very little ash contents. The ash content of cokes often contains metallic components (Fe, Cu, V, ect.) which possess a high affinity for sulfide formation which could increase the equilibrium sulfur content of cokes at high temperatures [109]. For example, the reported high temperature formation of Cu_2S in metallurgical cokes could result in a non-negligible contribution to the high temperature equilibrium sulfur content of the studied experimental coke. For the sake of simplicity, the model predictive results are only compared to experimental cokes where it is reasonable to assume that this effect is not a major contributor to the final sulfur content of the given coke (i.e. coke with low ash contents).

Another important consideration is that the model predictive calculations for the desulfurization of cokes will only be compared to published experimental results using cokes where the crystalline structure can be reasonably assumed to be principally composed of graphitisable coke crystallites. Pitch cokes produced from pitches containing notable quantities of quinoline-insoluble material are known to contain globular constituents making the transition to a graphitic structure following a given heat treatment difficult (except at very high temperatures i.e. ~ 3100 K) [105]. Experimental results from pitch coke possessing high quinoline-insoluble material will only be considered for comparison if the experimental pitches have been treated for the removal of the quinoline-insoluble material prior to their heat treatment. For this reason, the experimental results of Legin-Kolar are not considered in the present comparative analysis for the desulfurization of cokes since it is reported that no special precarbonization treatment was applied to the studied pitches to remove this quinoline-insoluble fraction [105]. However, the desulfurization results for the pitch cokes by Brandtzaeg et al. [45] are considered for the present comparative analysis as it is stated that the pitches used have been pretreated to increase their graphitisability [29].

Figures 5.9 to 5.11 present the comparative analysis between the predicted desulfurization behaviors under atmospheric pressure (Figure 5.9) and 0.395 atm (Figures 5.10 and 5.11) using the present idealized crystallite model and the experimental data selected with the three considerations stated above (knowledge of L_c or L_a , low ash content cokes, pretreatment for the removal of the quinoline-insoluble material in pitch cokes) [3] [8] [9] [46] [47] [45]. In Figure 5.9, a good agreement between the experimental data and the model predictions is obtained for the thermal desulfurization of petroleum cokes under atmospheric pressures (both authors did not

specify their operating pressure, so it was assumed as atmospheric pressure). Both authors used a holding time at maximal temperature of ~ 30 min. However, Jiménez et al. used a slow heating process (400 K hour^{-1}) while Hardin et al. used a very fast heating process (direct insertion in the furnace at maximal temperature). The fact that the measurements of both authors are found in relative agreement of each other (assuming that the thermodynamic equilibrium is obtained for both measurements) despite this difference in the heating process could indicate that the kinetic of the desulfurization process is not strongly hindered by the chosen method for the heating process although this is only a rough assumption. It is assumed that the speed at which the thermodynamic equilibrium is reached during desulfurization is controlled by the other important factors such as the initial sulfur content, the heat treatment maximal temperature and the holding time at maximal temperature (however, this last factor is observed to become less important at temperatures higher than $\sim 1900 \text{ K}$ [108]).

In Figures 5.10 and 5.11, a good agreement between the experimental data and the model predictions is also obtained (for the reported experimental pressure of 0.395 atm). However, the reported experimental sulfur contents seem to be somehow slightly less in agreement for the $1800\text{-}1950 \text{ K}$ temperature range. Brandtzaeg et al. report that a heating rate of 600 K hour^{-1} was used for all measurements presented in Figures 5.10 and 5.11 and that the samples were maintained at maximal temperature for 220 min . Since both the holding time and the heating rate used were slow, the speed of the kinetic for obtaining thermodynamic equilibrium is assumed to be controlled by the initial sulfur content of the cokes. This assumption is based on the fact that the final sulfur contents of the tested cokes of Brandtzaeg et al. presented in Figures 5.10 and 5.11 is lower for higher initial sulfur content cokes compared to lower initial sulfur content cokes. Cokes with lower final sulfur contents that were heat treated at temperatures between 1800 to 1950 K are reported to have an initial sulfur content of $\sim 2.5\%$ compared to the higher final sulfur content cokes for which it is reported that the initial sulfur content is $\sim 1\%$.

It is possible that the desulfurization kinetics are impacted by the previously reported sulfur catalysed graphitisation process [97] [47] [98]. The general idea behind this reasoning is that the desulfurization kinetic of cokes (considering a fixed holding time) will be faster for higher sulfur cokes than for lower sulfur cokes. It is assumed that as sulfur leaves the crystallites, it promotes the graphitisation of the smaller crystallites by transforming the less stable carbon atoms in the coke into idealized crystallite surface carbon atoms, resulting in the growth of the smaller

crystallites (a similar theory was previously proposed in other works [47] [99] [110]). This enhanced graphitisation is assumed to result in faster desulfurization kinetics as sulfur is much less stable in larger crystallites than in smaller crystallites. Still, the model predictions are in good agreement with the experimental results from the results of Brandtzaeg et al. (especially the results that are in agreement between the two reported experimental studies).

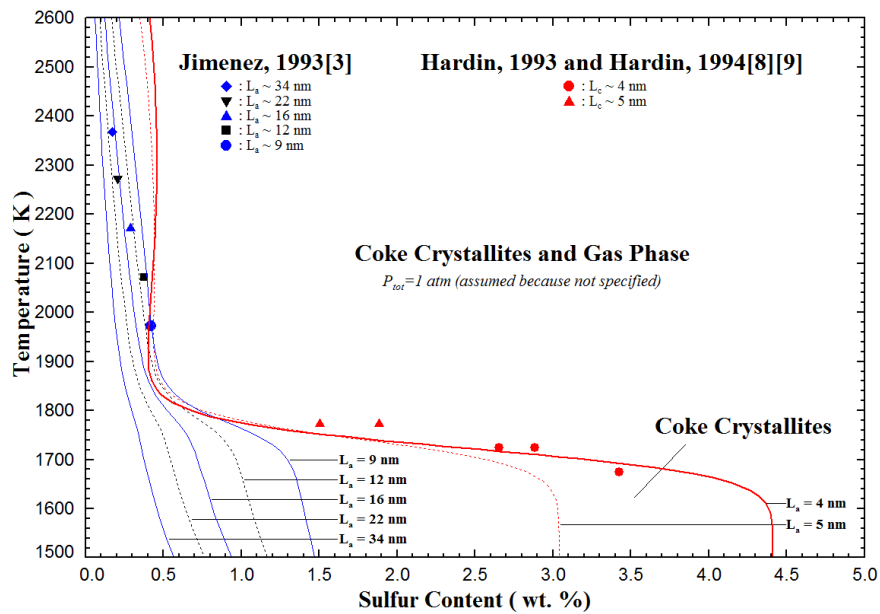


Figure 5.9: Comparison of the predicted desulfurization of idealized cokes crystallites (under GEC condition) with available experimental data for $P=1$ atm

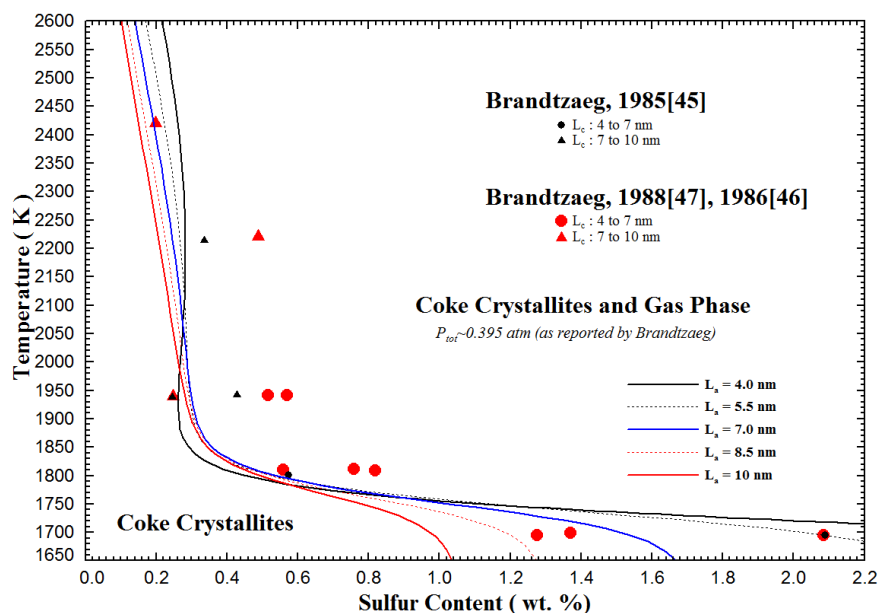


Figure 5.10: Comparison of the predicted desulfurization of idealized cokes crystallites (under GEC condition) with available experimental data for $P=0.395$ atm and L_a between 4 and 10 nm

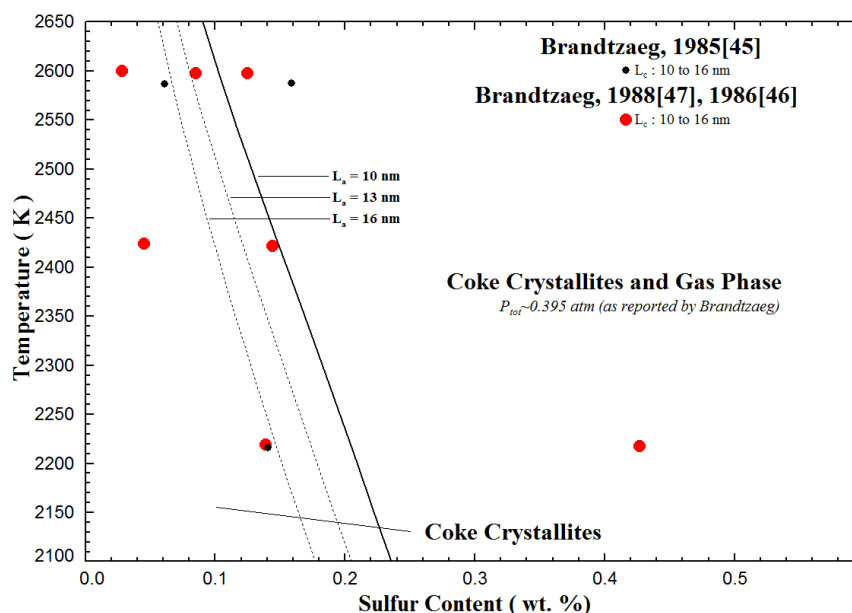


Figure 5.11: Comparison of the predicted desulfurization of idealized cokes crystallites (under GEC condition) with available experimental data for $P=0.395$ atm and L_a between 10 and 16 nm

5.4 Conclusion and outlook

In our previous work [96], a thermodynamic model for coke crystallites was proposed for the carbon/hydrogen system. A similar methodology is proposed in the present work for the elaboration of a thermodynamic model for the carbon/sulfur idealized coke crystallites. For both the carbon/hydrogen and carbon/sulfur system, it is found that ~75 % of the parameters of each individual system are shared between the two systems (14 parameters out of a total of 17 parameters in the carbon/hydrogen system are shared and 14 parameters out of a total of 19 in the carbon/sulfur system are shared). The desulfurization behavior of various cokes above 1500 K compared with experimental data (where the final crystallite size L_a (or L_c) following the experimental heat treatment is given) is presented in this work. Most of the sulfur removal from the idealized coke crystallites is predicted to occur between 1600 and 1850 K which is the typical temperature range for the bulk removal of sulfur from coke crystallites. The good precision in the prediction of the desulfurization behavior (carbon/sulfur system) is very similar to the one for the prediction of the dehydrogenation behavior (carbon/hydrogen system [96]). The precision in the predictive calculations and the fact that a notable fraction of the model parameters between the two systems are shared (all shared model parameters are completely transferable) are contributing to the validation of the modelling approach developed in both works. Overall, it can be concluded that our choices of chemical species, thermodynamic model, thermodynamic paths and representation of the structure of coke crystallites are all reasonably defensible.

A strong point of the current model is that it predicts all the presented results using simple enthalpy and entropy terms which were derived from the basic thermodynamic properties of various chemical species (shown in Tables 5.1 to 5.3). No fitting parameters were used in the elaboration of the present work. Future work will focus on other aspects of the model. For example, the carbon/sulfur/hydrogen system will be studied. Preliminary results seem to point at a lower puffing temperature for cokes containing higher initial hydrogen contents, although the full extent of this effect is yet to be precisely studied and quantified. However, we are confident that the carbon/sulfur/hydrogen system model will result in realistic predictive calculations for the typical heat treatment of industrial petroleum cokes. The application of the model for non-equilibrium modelling will also be explored to potentially develop a more flexible application of the model for the industry.

CHAPITRE 6 DISCUSSION GÉNÉRALE

Le développement du présent modèle est basé sur certaines décisions critiques qui ont été prises dans le but d'approximer de façon réaliste les propriétés des cristallites de coke. Un aspect important est le choix de la géométrie. L'utilisation de la géométrie présentée dans ce mémoire simplifie grandement les équations de bilans atomiques pour les cristallites de coke. En effet, pour cette géométrie simple, il est possible de connaître le nombre précis de chaque espèce atomique par la simple connaissance des mesures expérimentales des tailles de cristallite L_a et L_c (présenté dans la Figure 4.1). Cet aspect confère un grand avantage à ce choix de géométrie puisque les résultats du modèle peuvent être aisément corrélés à des mesures courantes pour les coques industriels. L'utilisation d'une géométrie différente pourrait potentiellement conduire à la modélisation de cristallites idéalisées moins stables (pour un nombre de moles de carbone fixe) simplement par le choix des hypothèses utilisées pour produire la géométrie idéalisée. La principale raison derrière cet impact sur la stabilité des cristallites est le fait que le choix actuel de géométrie minimise le ratio du nombre de sites $C4_3$ et $C5_4$ sur le nombre de sites $C6_6$ pour des valeurs données de L_a et de L_c (pour un nombre total de moles de carbone fixe) et pour des empilements de plans identiques. Cet impact s'apparente à celui du ratio surface sur volume selon le choix de géométrie d'une particule donnée. Par exemple, une géométrie possédant un plus grand nombre de sites $C4_3$ et $C5_4$ (pour le même nombre de moles atomes de carbone que la géométrie présentée dans la Figure 4.1) serait caractérisée par une plus grande présence des atomes de carbone de surface par rapport aux atomes dans le cœur de la cristallite. Il en résulterait une énergie de surface plus grande pour les cristallites. Ceci ferait en sorte que l'enthalpie et l'entropie des cristallites s'éloigneraient davantage des valeurs du graphite (dans une structure de taille infinie) par rapport à l'utilisation de la géométrie du présent modèle (géométrie présentée à la Figure 4.1).

Une autre considération géométrique pouvant potentiellement avoir un impact sur les résultats du modèle est l'hypothèse $L_c \approx L_a$. En observant les équations du modèle, il est possible de voir que cette hypothèse n'affecte pas les calculs d'enthalpie, d'entropie et d'énergie de Gibbs pour une mole d'atomes de carbone dans une cristallite de coke. Ceci est dû au fait que les ratios de sites $C4_3$, de sites $C5_4$ et de sites $C6_6$ n'ont aucun impact sur l'énergie entre les plans hexagonaux des cristallites. Cependant, ces mêmes calculs sont affectés par cette hypothèse si l'énergie est définie par mole de cristallite puisque la définition d'une mole de cristallite détermine le nombre de

moles d'atomes de carbone par mole de cristallite. Un exemple de calcul potentiellement affecté par cette hypothèse est le calcul de l'énergie de surface en termes de J m^{-2} . La surface géométrique d'une cristallite $L_c \approx L_a$ sera différente d'une cristallite possédant $L_c > L_a$. La relation entre L_c et L_a devra éventuellement être explorée pour permettre une meilleure estimation de l'énergie de surface spécifique des cristallites de coke. Il est important de mentionner que le modèle actuel néglige la contribution de l'énergie des surfaces basales des cristallites. Il se peut que le ratio L_c/L_a puisse être affecté par cette hypothèse.

Les chemins thermodynamiques ont été choisis pour permettre la meilleure prédiction de résultats expérimentaux appropriés pour les cristallites de coke dans les systèmes carbone/hydrogène et carbone/soufre. Le processus itératif menant à la présente forme des chemins thermodynamiques a été déterminé comme étant le seul permettant la prédiction simultanée de toutes les mesures expérimentales disponibles et comparables. Le niveau de flexibilité dans le choix des chemins thermodynamiques est très restreint dû fait que ces derniers nécessitent l'utilisation de fortes valeurs énergétiques pour représenter l'impact de la formation et du bris de liens chimiques covalents. Par exemple, le point fixe de la Figure 4.14 a été trouvé comme un élément très difficile à changer sans perdre complètement tous les résultats prédictifs pour les systèmes carbone/soufre et carbone/hydrogène. Toutes modifications sur les chemins thermodynamiques servant à produire l'estimation de l'enthalpie ou de l'entropie faite dans but d'élever la température du point fixe modifient grandement les températures de désulfurisation ou de déshydrogénation présentées dans les Chapitres 4 et 5 du présent mémoire. Cette observation est encourageante dans le sens qu'il apparaît que le présent modèle est relativement près de décrire certains phénomènes physiques rencontrés durant le traitement thermique des cristallites de coke. Il se peut cependant que cette observation indique une limitation de modélisation de l'approche. En effet, la grande sensibilité des résultats est la conséquence directe du fait que tous les calculs prédictifs sont intimement liés et qu'il est très difficile de corriger ce résultat sans remettre en question les fondements de toute l'approche utilisée. Pour l'instant, les systèmes carbone/hydrogène et carbone/soufre ont été modélisés au meilleur des connaissances actuelles et sont jugés suffisamment satisfaisants pour justifier la poursuite du développement du modèle thermodynamique des cristallites de coke.

Un autre choix du modèle pouvant être discuté est celui des espèces chimiques pouvant apparaître sur les différents sous-réseaux. Les résultats présentés dans ce mémoire pourraient être

affectés par l'ajout de nouvelles espèces chimiques. Cependant, cet impact ne devrait être que mineur puisque les espèces chimiques choisies sont basées sur l'observation des formes les plus couramment observées et les variantes les plus probables ont été trouvées moins stables que les espèces chimiques considérées dans le présent mémoire. Les choix actuels utilisant des structures chimiques simplifiées permettent la production de résultats satisfaisants, confirmant le choix final. Pour l'instant, il est considéré que l'ajout de nouvelles espèces chimiques autres que celles présentées déstabiliserait les cristallites de coke dû à une augmentation de l'énergie de Gibbs résultant de l'ajout de ces espèces, en supposant qu'elles possèdent une énergie de Gibbs G_{Ci_j} moins négative. Dans le pire des cas, l'énergie de Gibbs de possibles nouvelles espèces chimiques devrait être similaire à celle des espèces actuellement utilisées (les résultats ne devraient donc pas être affectés).

Le modèle ne considère pas l'impact d'une distribution de la taille des cristallites de coke autour d'une valeur moyenne. En effet, le modèle actuel définit l'énergie d'une mole d'atome de carbone dans une cristallite pour une seule valeur de L_a . Le modèle actuel considère que toutes les cristallites d'un coke possèdent une taille unique qui est définie par L_a et L_c (les valeurs moyennes de taille expérimentalement mesurées L_c et L_a peut ici être utilisée par exemple). La production de calculs pour une distribution définie de tailles de cristallites devrait être légèrement différente de celle pour une taille de cristallite unique, car leur énergie de Gibbs n'est pas linéaire avec L_a . Cependant, cet impact devrait être plus important pour les très petites tailles de cristallites, car l'énergie de surface des petites cristallites varie plus fortement pour un changement de taille donnée. Cet impact ne devrait cependant pas être trop majeur puisque les petites tailles de cristallites sont caractérisées par des valeurs de n sur une plus grande distribution de taille L_a (voir l'équation 4.1 et la Figure 4.5). Ceci signifie qu'une distribution de taille très large est nécessaire pour faire un impact notable sur les calculs prédictifs présentés dans ce travail pour des petites tailles de cristallites. Somme toute, les présents résultats sont jugés suffisamment en accord avec les mesures expérimentales comparables. Pour cette raison, cet aspect du modèle ne devrait avoir qu'un impact mineur.

Le présent modèle de cristallites de coke n'utilise pas de paramètres ajustables importants et la plus grande partie des paramètres provient directement de données expérimentales ou de données dérivées de techniques numériques fiables obtenues lors de la réalisation d'études extérieures à

l'élaboration du présent modèle. Les fonctions thermodynamiques et l'approche du modèle présentées dans ce mémoire ont été développées dans le but de construire un formalisme permettant l'intégration de nouvelles espèces chimiques. Pour l'instant, les systèmes carbone/hydrogène et carbone/soufre semblent permettre la production de résultats satisfaisants sous certaines conditions. Cependant, il est évident que les applications industrielles de tous les types de coques ne peuvent simplement résumer aux interactions carbone/hydrogène et carbone/soufre. Par exemple, un système d'intérêt particulier est le système carbone/soufre/hydrogène. Ce système sera développé en utilisant les concepts de base développés dans les systèmes carbone/hydrogène et carbone/soufre. La production de résultats satisfaisants devrait confirmer davantage la validité de l'approche proposée dans le présent mémoire. Dans le cas contraire, une revue de certains concepts serait nécessaire afin de corriger les lacunes du modèle et permettre la production de nouveaux résultats plus rigoureux d'un point de vue scientifique.

Il est évident que l'approche du présent modèle peut susciter de nombreux questionnements sur les hypothèses utilisées et sur les résultats présentés. Toute tentative de modélisation devrait tenter de rester le plus objectivement possible ouverte à l'autocritique dans le but de pallier aux faiblesses du modèle. Un exemple de ceci est la prédiction du comportement de dégraphitisation présenté dans le Chapitre 4.3.6. Lors de la découverte de ce point fixe en température pour toutes tailles de cristallites, aucune information sur l'interprétation possible de résultat ne semblait pouvoir fournir une réponse claire sur le sujet. Suite à la lecture d'une étude sur l'énergie de surface des cristallites graphitiques [17], il a cependant été possible de faire un parallèle entre plusieurs observations expérimentales pouvant être interprétées comme un comportement de dégraphitisation. Il est important de dire que le comportement à haute température des structures graphitiques n'est pas une notion clairement définie et que beaucoup de résultats controversés découlent de ce manque de connaissance [16]. Pour cette raison, bien que la prédiction d'un point fixe dans la Figure 4.14 semble intéressante, il se peut fortement que ce résultat ne soit qu'une conséquence mathématique du fait qu'une modélisation thermodynamique utilisant l'énergie de Gibbs (en utilisant l'équation 4.6 comportera toujours une température où la force entropique sera dominante face à la force enthalpique). Dans ce cas précis, il serait impossible de conclure si la prédiction du point fixe est associée à un sens physique aussi précis qu'un comportement de dégraphitisation sans une étude expérimentale et théorique beaucoup plus poussée (l'étude des

procédés de production de graphite artificiel serait une première piste à explorer). Il serait donc potentiellement nécessaire de supposer que la présente approche n'est valide que jusqu'à la température du point fixe et que la validité du modèle au-delà de cette température reste à déterminer.

De plus, l'observation des fonctions thermodynamiques pour l'entropie des cristallites de coques pour différents contenus en hydrogène et en soufre présenté respectivement dans les Figures 4.7 et 5.7 peut susciter des questionnements sur l'interprétation de l'impact de l'ajout de ces deux impuretés sur l'entropie des coques. Dans le cas de la Figure 4.7, un minimum entropique est rapporté pour une taille de cristallite L_a entre 4.182 et 4.674 nm. Ce minimum est principalement dû à la forte diminution de l'entropie des cristallites de coke causée par le remplacement de l'espèce chimique C_{54+} (ou C_{54-}) par l'espèce chimique $C_{54}H$ (voir Figure 4.4 et Tableau 4.1 pour la définition de ces espèces). L'impact de ce minimum entropique sur les propriétés des cristallites de coke avec hydrogène est difficile à interpréter dû à l'interaction de plusieurs concepts du modèle pour la production de ce résultat. Pour cette raison, une étude plus poussée des fonctions thermodynamiques serait nécessaire pour clarifier les raisons derrière la présence de ce minimum.

Un autre point à discuter concerne le choix des C_p utilisées dans les équations 4.6, 4.7 et 4.8. En effet, l'état de référence de l'hydrogène (et du soufre pour le Chapitre 5) a été défini comme étant le gaz monoatomique. Ceci signifie que la valeur du C_p de ces espèces atomiques n'est pas celle mesurée dans la phase condensée alors que les cristallites de coke sont une phase condensée. Ce choix de modélisation a principalement motivé par le fait que l'hydrogène solide est une phase difficile à définir et que l'utilisation des données de l'hydrogène solide pour des calculs d'équilibre à haute température nécessiterait d'importantes extrapolations. De plus, la nature des liaisons chimiques dans la phase condensée devrait être différente de celle des liaisons chimiques pour des surfaces de particules. Selon le modèle, il semblait plus raisonnable de considérer que les atomes d'hydrogène (et de soufre) à la surface des cristallites sont plus semblables aux atomes gazeux qu'aux atomes solides. Somme toute, le choix des C_p de l'hydrogène (et du soufre) découle de ces deux raisons.

Un autre point à aborder est l'utilisation des présents résultats pour le système carbone/hydrogène/soufre. Par souci de temps et de concision, aucune figure pour ce système n'a

pu être présentée dans le présent mémoire. Cependant, des calculs préliminaires semblent indiquer que l'impact de la formation de H_2S dans les calculs d'équilibre promeut légèrement le dégazage du soufre à haute température (en particulier l'équilibre $\text{CS}_2/\text{CS}/\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ dans la phase gazeuse à haute température pour différentes quantités d'hydrogène dans le coke semble être intéressant). Étant donné l'importance industrielle du système carbone/hydrogène/soufre, il est évident que ce système sera traité de façon exhaustive lors de futurs travaux.

Les Chapitres 4 et 5 du présent mémoire présentent certains résultats clés pouvant être obtenus à l'aide du présent modèle de cristallite. Cependant, la composition de la phase gazeuse du système carbone/hydrogène (Chapitre 4) en équilibre avec les cristallites de coke des diagrammes de phases carbone/hydrogène (Figures 4.8 à 4.11) n'est pas donnée dans le cadre du Chapitre 4. La composition de cette phase gazeuse est présentée ici dans les Figures 6.1 et 6.2 afin de compléter la compréhension des résultats associés aux Figures 4.8 à 4.11 (seule la composition des espèces gazeuses présentes en quantités importantes est donnée dans les Figures 6.1 et 6.2).

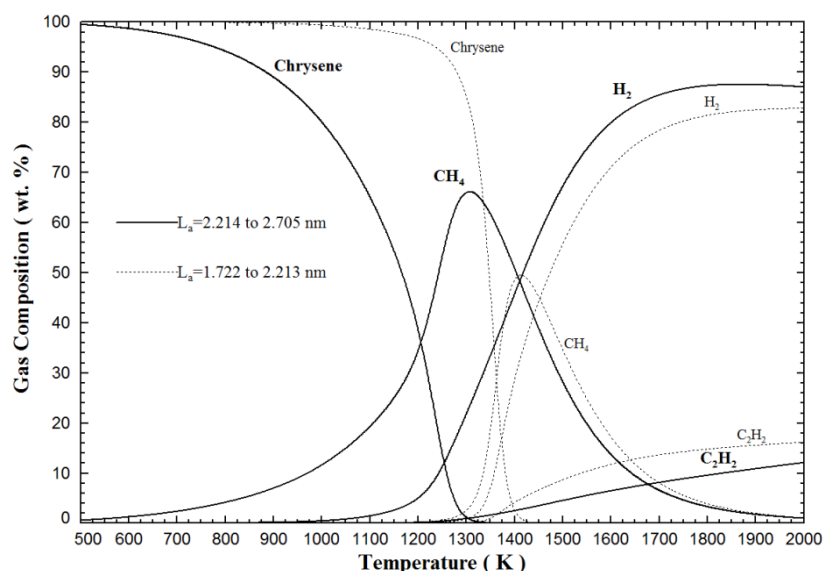


Figure 6.1 : Composition de la phase gazeuse en équilibre thermodynamique avec les cristallites de coke sous la condition GEC (correspond au diagramme de phase de la Figure 4.8)

Dans la Figure 6.1, la composition des gaz d'équilibre du système carbone/hydrogène est présentée pour des tailles de cristallites $L_a \sim L_c$ allant de 1.722 nm ($n = 4$ dans la Figure 4.1) à 2.705 nm ($n = 5$ dans la Figure 4.1). Il est intéressant d'observer que la composition des gaz est

qualitativement cohérente avec les observations expérimentales. À basse température et basse taille de cristallite, les gaz de type HAP (approximé par le chrysène $C_{18}H_{12}$) sont les gaz les plus stables. À des températures plus élevées, on voit que la stabilité des composés H_2 et C_2H_2 devient beaucoup plus importantes. Pour des températures moyennes, on observe des compositions de transition où le CH_4 est observé comme l'espèce dominante.

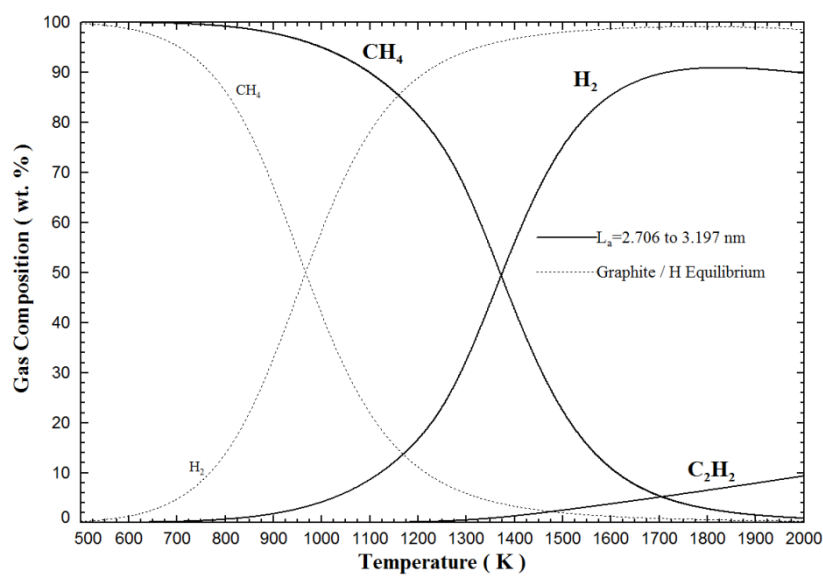


Figure 6.2 : Composition de la phase gazeuse en équilibre thermodynamique avec les cristallites de coke sous la condition GEC et en équilibre avec le graphite dans le système carbone/hydrogène (correspond au diagramme de phase de la Figure 4.10)

Dans la Figure 6.2, la composition des gaz d'équilibre du système carbone/hydrogène est présentée pour des tailles de cristallites $L_a \sim L_c$ de 2.706 nm ($n = 6$ dans la Figure 4.1). L'équilibre carbone/hydrogène pour système graphite/hydrogène est présenté pour démontrer l'évolution maximale des courbes pour des tailles de cristallite de 2.706 nm et plus (il est important de noter que la composition en C_2H_2 est identique pour l'équilibre cristallite/hydrogène et l'équilibre graphite/hydrogène). Par rapport à la Figure 6.1, il est intéressant de noter que la formation de chrysène n'est pas stable pour des cristallites de taille plus grande que 2.706 nm. Outre cette différence, il est possible de conclure que pour des tailles de cristallite de 2.706 nm, l'équilibre carbone/hydrogène possède la même forme dans le système cristallite/hydrogène que dans le système graphite/hydrogène.

De façon similaire, la composition des espèces chimiques majoritaires de la phase gazeuse en équilibre avec les cristallites de coke du système carbone/soufre (Chapitre 5) pour le diagramme de phase carbone/soufre disponible dans la Figure 5.8 est donné dans la Figure 6.3 de la présente discussion.

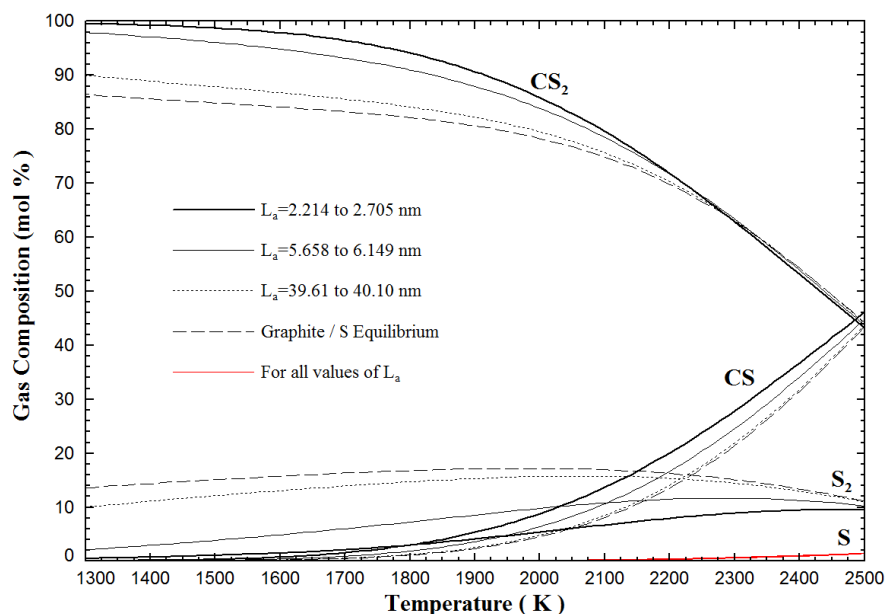


Figure 6.3 : Composition de la phase gazeuse en équilibre thermodynamique avec les cristallites de coke sous la condition GEC et en équilibre avec le graphite dans le système carbone/soufre (correspond au diagramme de phase de la Figure 5.8)

Dans la Figure 6.3, la composition des gaz d'équilibre du système carbone/soufre est présentée pour des tailles de cristallites $L_a \sim L_c$ de 2.214 nm ($n=5$ dans la Figure 4.1). L'équilibre carbone/soufre pour système graphite/soufre est présenté pour démontrer l'évolution maximale des courbes pour des tailles de cristallite de 2.214 nm et plus (il est important de noter que la composition en soufre monoatomique gazeux S est identique pour l'équilibre cristallite/soufre et l'équilibre graphite/soufre). Il est intéressant de noter que la formation de CS₂ et la formation de CS sont plus importantes pour les cristallites de petite taille et que la formation de S₂ est favorisée pour les cristallites de grande taille. Ceci est dû au fait que les cristallites de grande taille sont plus stables et donc que le soufre est lié moins fortement à ces dernières.

CONCLUSION

Dans le présent mémoire, une géométrie idéalisée a été définie pour les cristallites graphitisables de coke afin de produire un modèle thermodynamique pour l'écriture des fonctions mathématiques permettant le calcul de l'enthalpie, de l'entropie et de l'énergie de Gibbs de ces cristallites. L'aspect le plus important du présent modèle est le fait que l'enthalpie, l'entropie et l'énergie de Gibbs peuvent être calculées en fonction de la taille des cristallites de coke définie à l'échelle nanométrique par L_a et L_c . De plus, il est possible de combiner cet aspect de taille avec l'impact individuel de deux impuretés clés dans les cristallites de coke c'est-à-dire l'hydrogène (système carbone/hydrogène) et le soufre (système carbone/soufre). La géométrie idéalisée de la cristallite de coke est définie simplement par l'utilisation des paramètres typiquement utilisés pour caractériser le degré de graphitisation des cristallites. Ces paramètres sont le diamètre des plans graphitiques des cristallites (L_a) et la hauteur de l'empilement des plans graphitiques (L_c).

Par la suite, les cristallites ont été divisées en trois types de sites différents c'est-à-dire les sites C4₃, les sites C5₄ et les sites C6₆. Ces sites, explicités dans les articles, ont été définis comme les sous-réseaux d'une solution solide qui permet d'écrire l'expression de l'énergie de Gibbs des cristallites de coke dans le cadre de l'utilisation du *Compound Energy Formalism* (CEF) afin d'estimer la contribution de la configuration des espèces chimiques à l'entropie et à l'énergie de Gibbs. Il est supposé que des espèces chimiques (aussi appelées espèces du sous-réseau) peuvent se mélanger de façon totalement aléatoire dans les sous-réseaux où ces dernières sont présentes. La définition de l'énergie de Gibbs de chaque espèce chimique a été faite à l'aide de chemins thermodynamiques appropriés. Ces chemins thermodynamiques utilisent comme référence les atomes de carbones sous la forme de graphite dans une structure de taille infinie. De cet état de référence, il est considéré adéquat d'estimer l'enthalpie relative et l'entropie absolue de chaque espèce chimique par le bris et la formation de liens chimiques appropriés. Pour ce faire, les enthalpies de liaisons de structures chimiques adéquates sont sélectionnées pour estimer l'enthalpie des espèces chimiques. Dans le but de conserver un certain degré de consistance dans le modèle, une approche similaire est employée pour l'estimation de l'entropie des espèces chimiques. Pour ce faire, le concept d'entropie de liaison est présenté et son application aux cristallites de coques est développée. L'utilisation du logiciel FactSage combinée avec des techniques de minimisation d'énergie de Gibbs connues permet la production d'équilibre de phases thermodynamiques permettant de comparer les prédictions du modèle avec des résultats

expérimentaux appropriés. Il doit être noté que tous les paramètres du modèle, hors ceux des états de référence (carbone sous forme de graphite, hydrogène monoatomique gazeux et soufre monoatomique gazeux), sont obtenus des chemins thermodynamiques sans considération pour les données expérimentales (hormis le très léger ajustement de la température du point fixe qui est discuté dans le Chapitre 4.3.6).

Parmi les résultats démontrant la pertinence du modèle, des courbes de désulfurisation et de déshydrogénation prédictives en accord avec les mesures expérimentales pertinentes sont présentées. Il est important de préciser que le présent modèle n'est applicable pour le moment que pour les cristallites de coke dans le système binaire carbone/hydrogène et dans le système binaire carbone/soufre car les espèces impliquant les liaisons C-S-H sont manquantes. Pour cette raison, il n'est pas raisonnable de comparer les résultats du modèle avec des mesures de déshydrogénation pour des coques possédant une quantité importante de soufre. Pour la même raison, les calculs de désulfurisation ne peuvent être comparés aux mesures expérimentales faites en dessous d'environ 1500 K, car le contenu en hydrogène en dessous de cette température est non-négligeable. En ce qui concerne la déshydrogénation, il est rapporté que la plus grande partie de la déshydrogénation des coques contenant une quantité relativement faible de soufre s'effectue entre 1100 et 1300 K ce qui est en accord avec les résultats prédictifs du présent modèle. Le même accord est obtenu pour les courbes de désulfurisation calculées au-dessus de 1500 K. Il est prédit que la plupart de la désulfurisation du soufre des cristallites de coke s'effectue entre 1600 et 1900 K ce qui est en accord avec les mesures expérimentales. Finalement, des mesures faites à l'aide d'une technique électrochimique en phase solide permettent la comparaison entre des mesures expérimentales de l'énergie de Gibbs entre 950 et 1250 K sont en excellent accord avec le présent modèle. De façon approximative, un échantillon de coke possédant une valeur de $L_a \sim 10$ nm et un contenu en hydrogène de 0.4% massique possède une énergie de Gibbs expérimentale d'environ 900 J g^{-1} à 1100 K ce qui est en accord avec le présent modèle. La combinaison de l'effet chimique et de l'effet de taille permet la production de calculs prédictifs plus précis pour le comportement de plusieurs coques, bien que le modèle nécessite un grand nombre d'informations expérimentales pour effectuer ces calculs prédictifs. Finalement, la composition des gaz d'équilibre dans les systèmes carbone/hydrogène et carbone/soufre est présentée dans la discussion du présent mémoire

Un résultat controversé du présent modèle est la prédiction d'une énergie de Gibbs plus négative pour toutes tailles de cristallites au-dessus d'une température fixe de 2585 K pour les cristallites possédant des faibles valeurs de L_a comparativement à des cristallites possédant des grandes valeurs de L_a . Simplement expliqué, un tel résultat avance que les cristallites de petite taille sont plus stables au-dessus de cette température que les cristallites de grande taille. Suite à une analyse de la littérature, il se peut que ce résultat soit relié de près ou de loin aux observations controversées du comportement à haute température des matériaux graphitiques. Plus précisément, il se peut que le présent modèle permette la prédiction d'un comportement de dégraphitisation pour les matériaux graphitiques traités au-dessus de 2585 K. Cependant, ce résultat est loin d'être suffisamment prouvé expérimentalement pour confirmer la prédiction du modèle pour des hautes températures. Une analyse plus poussée sur la stabilité à haute température des structures graphitiques serait donc nécessaire afin de stipuler si la prédiction d'un comportement de dégraphitisation est raisonnable ou si l'observation d'une température fixe n'est qu'une conséquence mathématique du modèle. Dans ce cas précis, l'application du modèle se limiterait jusqu'à la température critique de 2585 K.

Bien que le présent modèle semble prometteur, il est important de considérer que beaucoup de travail de développement est nécessaire afin de prouver la validité du modèle pour la prédiction du comportement thermique de plusieurs types de coques. Par exemple, la modélisation de nouvelles impuretés telle que l'oxygène serait nécessaire pour la compréhension des processus de désulfuration avec l'utilisation de l'hydroxyde de sodium (NaOH). De plus, la modélisation du système carbone/hydrogène/soufre serait essentielle pour reproduire le plus adéquatement possible le comportement de désulfuration pour une gamme de température en dessous de 1500 K. Ceci est dû au fait que les interactions soufre/hydrogène devront être ajoutées au présent modèle afin de permettre la modélisation de ce système (par exemple, l'ajout de l'espèce $C5_{4-}\left(\frac{C_3}{3}\right)\left(\frac{C_2}{2}\right)\left(\frac{CSH}{1}\right)$). Finalement, un aspect clé du modèle serait l'incorporation d'autres phases métastables observées dans les coques telles que la phase amorphe ou les particules isotropiques graphitiques typiquement observées dans les coques non-graphitisables. En effet, les cristallites de coke ne sont qu'une des phases métastables rencontrées dans les coques (bien que les cristallites sont typiquement les plus importantes à haute température). La compréhension de tous les processus de graphitisation passerait donc par la modélisation des phases autres que la phase cristalline. Plus particulièrement, la modélisation des particules

isotropiques serait importante, car ces dernières ont une stabilité particulièrement élevée, et ce, même à très haute température. Il serait donc possible que la modélisation de ces particules puisse permettre une meilleure interprétation du point fixe calculé pour une température de 2585 K, permettant ainsi une meilleure compréhension du comportement à haute température des structures graphitiques.

Dans son ensemble, le présent modèle reproduit, à partir d'une paramétrisation non lissée, la majeure partie des points expérimentaux retenus, ce qu'aucun autre modèle n'a jusqu'à présent réussi à obtenir, mais il est important de dire que la méthodologie présentée ici n'est qu'une première tentative de modélisation qui pourrait être changée légèrement lors de futurs travaux sur des systèmes multicomposants.

CHAPITRE 7 BIBLIOGRAPHIE

- [1] L. C. Edwards, K. J. Neyrey et L. P. Lossius, «A review of coke and anode desulfurization,» *Light Metals*, pp. 895-900, 2007.
- [2] E. Fitzer, K. H. Kochling, H. P. Boehm et H. Marsh, «Recommended terminology for the description of carbon as a solid,» *Pure and Applied Chemistry*, vol. 67, pp. 473-506, 1995.
- [3] J. M. Jiménez Mateo, E. Romero et C. Gomez de Salazar, «XRD Study of Petroleum Cokes by Line Profile Analysis: Relations Among Heat Treatment, Structure, and Sulphur Content,» *Carbon*, vol. 31, pp. 1159-1178, 1993.
- [4] Z. Q. Li, C. J. Lu, Z. P. Xia, Y. Zhou et Z. Luo, «X-ray diffraction patterns of graphite and turbostratic carbon,» *Carbon*, vol. 45, pp. 1686-1695, 2007.
- [5] R. E. Franklin, «Crystallite Growth in Graphitizing and Non-Graphitizing Carbons,» *Proc. R. Soc. Lond. A*, vol. 209, pp. 196-218, 1951.
- [6] R. E. Franklin, «The Structure of Graphitic Carbons,» *Acta Crystallographica*, vol. 4, pp. 253-261, 1951.
- [7] L. Edwards, N. Backhouse, H. Darmstadt et M. J. Dion, «Evolution of anode grade coke quality,» *Light metals*, pp. 1207-1212, 2012.
- [8] E. E. Hardin, C. L. Beilharz et L. L. Melvin, «A comprehensive review of the effect of coke structure and properties when calcined at various temperatures,» *Light Metals*, pp. 501-508, 1993.
- [9] E. E. Hardin, P. J. Ellis, C. L. Beilharz et L. McCoy, «A comprehensive review of the effects of calcination at various temperatures on coke structure and properties Part II,» *Light Metals*, pp. 571-581, 1994.
- [10] Z. Guo, Z. Fu et S. Wang, «Sulfur distribution in coke and sulfur removal during pyrolysis,» *Fuel Processing Technology*, vol. 88, pp. 935-941, 2007.
- [11] F. Vogt, R. Tonti , M. Hunt et L. Edwards, «A preview of anode coke quality in 2007,» *Light Metals*, pp. 489-493, 2004.
- [12] H. Al-Haj-Ibrahim et B. I. Morsi, «Desulfurization of Petroleum Coke: A Review,» *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 31, pp. 1835-1840, 1992.
- [13] A. Gagnon, N. Backhouse, H. Darmstadt, E. Ryan , L. Dyer et D. G. Dixon, «Impurity removal from petroleum coke,» *Light Metals*, pp. 1057-1062, 2013.

- [14] H. Al-Haj-Ibrahim et M. M. Ali, «The effect of increased residence time on the thermal desulfurization of Syrian petroleum coke,» *Periodica Polytechnica*, vol. 48, pp. 53-62, 2004.
- [15] F. R. Feret, «Determination of the crystallinity of calcined and graphitic cokes by X-ray diffraction,» *Analyst*, vol. 123, pp. 595-600, 1998.
- [16] J. Abrahmanson, «Graphite sublimation temperatures, carbon arcs and crystallite erosion,» *Carbon*, vol. 12, pp. 111-141, 1974.
- [17] J. Abrahmanson, «The Surface Energies of Graphite,» *Carbon*, vol. 11, pp. 337-362, 1973.
- [18] B. S. Terry et X. Yu, «Determination of thermodynamic stability of metallurgical cokes, with respect to graphite,» *Ironmaking and Steelmaking*, vol. 18, pp. 27-32, 1991.
- [19] N. W. Winter et F. H. Ree, «Carbon particle phase stability as a function of size,» *Journal of Computer-Aided Materials Design*, vol. 5, pp. 279-294, 1998.
- [20] K. T. Jacob et S. Seetharaman, «Thermodynamic Stability of Metallurgical Coke Relative to Graphite,» *Metallurgical and Materials Transactions B*, vol. 25B, pp. 149-151, 1994.
- [21] C. W. Bale, E. Belisle, P. Chartrand, S. A. Decterov, G. Eriksson et K. Hack, «FactSage thermochemical software and databases- recent developments,» *CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, vol. 33, pp. 295-311, 2009.
- [22] C. W. Bale, P. Chartrand, S. A. Decterov, G. Eriksson, K. Hack et R. Ben Mahfoud, «FactSage Thermochemical Software and Databases,» *CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, vol. 26, pp. 189-228, 2002.
- [23] R. C. Olivier, S. E. Stephanou et R. W. Baier, «Calculating free-energy minimization. I. Review of equilibrium-constants solution. II. Procedure for free energy minimization. III. Application of the free energy method,» *Chem. Eng.*, vol. 69, pp. 121-8, 1962.
- [24] G. Eriksson, «Thermodynamic studies of high-temperature equilibria. III. SOLGAS, a computer program for calculating the composition and heat condition of an equilibrium mixture,» *Acta Chemica Scandinavica*, vol. 25, pp. 2651-8, 1971.
- [25] J. P. Harvey, G. Gunnar, D. Orban et P. Chartrand, «Global minimization of the Gibbs energy of multicomponent systems involving the presence of order/disorder phase transitions,» *American Journal of Science*, vol. 313, pp. 199-241, 2013.
- [26] A. D. Pelton et P. Chartrand, «The modified quasi-chemical model: part II Multicomponent solutions,» *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*, vol. 32A, pp. 1355-1360, 2001.

- [27] P. J. Spencer, «A brief history of CALPHAD,» *Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, vol. 32, pp. 1-8, 2008.
- [28] M. H. Wagner, H. Pauls , H. Tillmanns et H. Wilhelmi, «Calcination - the effect of maximum heat treatment temperature on the properties of coke (part II),» chez *17th biennial Conference on Carbon*, 1985.
- [29] S. R. Brandtzaeg, *Structural changes during calcination of coke and anthracite*, Trondheim: Norwegian Institute of Technology, 1985.
- [30] A. R. Bunsell, *Fiber reinforcements for composite materials*, Amsterdam: Elsevier Science Publisher B.V., 1988.
- [31] J. D. Bernal, «The Structure of Graphite,» *Proceedings of the Royal Society of London, Series A: Mathematical, PHysical and Engineering Sciences*, vol. 106, pp. 749-773, 1924.
- [32] I. Lukovits, «Resonance Energy in Graphite,» *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, vol. 44, pp. 1565-1570, 2004.
- [33] R. Heyrovska , «Various Carbon to Carbon Bond Lengths Inter-related via the Golden Ratio, and their Linear Dependence on Bond Energies,» *arXiv.org, e-Print Archive, Physics*, pp. 1-11, 2008.
- [34] S. Mrozowski, «Mechanical strength, thermal expansion and structure of cokes and carbons,» chez *Proceedings of the Conference on Carbons*, New York, 1954.
- [35] I. Mochida , S. Yoon et W. Qiao, «Catalysts in Syntheses of Carbon and Carbon Precursors,» *J.Braz.Chem.Soc.*, vol. 17, pp. 1059-1073, 2006.
- [36] I. C. Lewis, «Chemistry of pitch carbonization,» *Fuel*, vol. 66, pp. 1527-1531, 1987.
- [37] J. Robertson, «Amorphous Carbon,» *Advances in Physics*, vol. 35, pp. 317-374, 1986.
- [38] D. B. Fischbach, «Kinetics and mechanism of graphitization,» *Chemistry and Physics of Carbon*, vol. 7, pp. 1-105, 1971.
- [39] A. Pacault, *Chemistry and Physics of carbon*, New York: Marcel Dekker Inc, 1971.
- [40] J. Maire et J. Mering, «Graphitization of soft carbons,» *Chemistry and Physics of Carbon*, vol. 6, pp. 125-90, 1970.
- [41] A. Charette, J. Ferland, D. Kocaefe, P. Couderc et J. L. Saint-Romain, «Experimental and kinetic study of colatile evolution from impregnated electrodes,» *Fuel*, vol. 69, pp. 194-202, 1990.

- [42] F. Tremblay et A. Charette, «Kinetics of the evolution of volatile matter from the pyrolysis of industrial carbon electrodes,» *Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol. 66, pp. 86-96, 1988.
- [43] D. Kocaefe, A. Charette et L. Castonguay, «Green coke pyrolysis: investigation of simultaneous changes in gas and solid phases,» *Fuel*, vol. 74, pp. 791-799, 1995.
- [44] M. Pansu et J. Gautheyrou, *Handbook of Soil Analysis: Mineralogical, Organic and Inorganic Methods*, Springer Science & Business Media, 2007.
- [45] S. R. Brandtzaeg et H. A. Oye, «High temperature calcination of anthracite, petroleum coke and pitch coke,» *Light Metals*, pp. 839-852, 1985.
- [46] S. R. Brandtzaeg et H. A. Oye, «Structural changes of petroleum cokes during sulfur evolution,» *Light Metals*, pp. 593-604, 1986.
- [47] S. R. Brandtzaeg et H. A. Oye, «A possible mechanism of sulphur-induced graphitization,» *Carbon*, vol. 26, pp. 163-168, 1988.
- [48] M. H. Wagner, H. Pauls, H. Tillmanns et G. Wilhelmi, «Calcination-the effect of maximum heat treatment temperature on the properties of coke,» chez *16 biennial Conference on Carbon*, 1983.
- [49] P. Rhedey, «Structural changes in petroleum coke during calcination,» *Transaction of the Metallurgical Society of AIME*, vol. 239, pp. 1084-1091, 1967.
- [50] M. Jacobsen et M. C. Melaaen, «Numerical simulation of the baking of porous anode carbon in a vertical flue ring furnace,» *Numerical Heat Transfer, Part A: Applications*, vol. 34, pp. 571-598, 1998.
- [51] D. C. Lewis, M. A. Frisch et J. L. Margrave, «Heats of combustion of some pyrolytic graphites,» *Carbon*, vol. 2, pp. 431-432, 1965.
- [52] L. A. Girifalco et R. A. Lad, «Energy of cohesion, compressibility, and the potential-energy functions of the graphite system,» *Journal of chemical physics*, vol. 25, pp. 693-7, 1956.
- [53] A. S. Skapski, «The temperature coefficient of the surface tension of liquid metals,» *Journal of Chemical Physics*, vol. 16, pp. 386-389, 1948.
- [54] M. Hillert et L. I. Staffansson, «Regular solution model for stoichiometric phases and ionic melts,» *Acta Chemica Scandinavica*, vol. 24, pp. 3618-3626, 1970.

- [55] B. Sundman et J. Aagren, «A regular solution model for phases with several components and sublattices, suitable for computer applications,» *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 42, pp. 297-301, 1981.
- [56] G. Cacciamani, R. Ferro, I. Ansara et N. Dupin, «Thermodynamic modelling of the Co-Ti system,» *Intermetallics*, vol. 8, pp. 213-222, 2000.
- [57] P. Waldner, «Thermodynamic Modeling of the Cr-Fe-S System,» *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*, vol. Ahead of Print, 2013.
- [58] M. Hillert, «The compound energy formalism,» *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 320, pp. 161-176, 2001.
- [59] M. Hasegawa et K. Nishidate, «Semiempirical approach to the energetics of interlayer binding in graphite,» *Physical review B*, vol. 70, pp. 205431/1-205431/7, 2004.
- [60] D. D. Chung, «Review graphite,» *Journal of Materials Science*, vol. 37, pp. 1475-1489, 2002.
- [61] F. G. Emmerich , «Evolution with heat treatment of crystallinity in carbons,» *Carbon*, vol. 33, pp. 1709-1715, 1995.
- [62] E. A. Heintz, «Crystallite growth and ordering of cokes in the pre-graphitization temperature range,» chez *Proceedings of the Fifth London International Carbon and Graphite Conference*, 1978.
- [63] T. Van Rompaey, K. C. Hari Kumar et P. Wollants, «Thermodynamic optimization of the B-Fe system,» *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 334, pp. 173-181, 2002.
- [64] M. Fujita, K. Wakabayashi, K. Nakada et K. Kusakabe, «Peculiar localized state at zigzag graphite edge,» *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 65, pp. 1920-1923, 1996.
- [65] J. J. Adjizian , C. D. Latham, S. Oberg, P. R. Briddon et M. I. Heggie, «DFT study of the chemistry of sulfur in graphite, including interactions with defects, edges and folds,» *Carbon*, vol. 62, pp. 256-262, 2013.
- [66] A. Zobelli, V. Ivanovskaya, P. Wagner, I. Suarez-Martinez, A. Yaya et C. P. Ewels, «A comparative study of density functional and density functional tight binding calculations of defects in graphene,» *Physica Status Solidi B: Basic Solid State Physics*, vol. 249, pp. 276-282, 2012.

- [67] P. Wagner, V. V. Ivanovskaya, B. Humbert, J. J. Adjizian, P. R. Briddon et C. P. Ewels, «New stable hydrogenated graphene edge types: Klein edge and reconstructed Klein edge,» *arXiv.org, e-Print Archive, Condensed Matter*, pp. 1-5, 2013.
- [68] D. R. Stull et H. Prophet, JANAF Thermochemical Tables, Washington: U.S. Department of Commerce, 1985.
- [69] R. A. Robie, B. S. Hemingway et J. R. Fisher, «Thermodynamic Properties of Minerals and Related Substances at 298.15 K and 1 Bar Pressure and at Higher Temperatures,» U.S. Geological Survey Bulletin 1452, Washington D.C., 1978.
- [70] C. L. Yaws, «Yaws' Critical Property Data for Chemical Engineers and Chemists,» Knovel, 2012.
- [71] Y. R. Luo, Handbook of bond dissociation energies in organic compounds, CRC Press LLC, 2003.
- [72] C. D. Zeinalipour-Yazdi et C. Christofides, «Linear correlation between binding energy and Young's modulus in graphene nanoribbons,» *Journal of Applied Physics*, vol. 106, pp. 054318/1-054318/5, 2009.
- [73] A. Allouche, A. Jelea, F. Marinelli et Y. Ferro, «Hydrogenation and dehydrogenation of graphite (0001) surface: a density functional theory study,» *Physica Scripta*, vol. T124, pp. 91-95, 2006.
- [74] W. M. Haynes, CRC Handbook of Chemistry and Physics 93 edition, Taylor and Francis group, LLC, 2013.
- [75] M. Scheer, R. C. Bilodeau, C. A. Brodie et H. K. Haugen, «Systematic study of the stable states of C-, Si-, Ge- and Sn- via infrared laser spectroscopy,» *Physical Review A*, vol. 58, pp. 2844-2856, 1998.
- [76] S. M. Mukherji, S. P. Singh, R. P. Kapoor et R. Dass, Organic Chemistry Vol. I, New Age International, 2010.
- [77] C. Dubuisson, *Master thesis: Cinétique de la calcination du coke de pétrole en atmosphère oxydante*, Chicoutimi QC CANADA: Université du Québec à Chicoutimi, 1993.
- [78] C. L. Yaws, Yaws' Handbook of Thermodynamic Properties for Hydrocarbons and Chemicals, Knovel, 2009.
- [79] M. A. Diez, R. Alvarez et C. Barriocanal, «Coal for metallurgical coke production: predictions of coke quality and future requirements for cokemaking,» *International Journal of Coal Geology*, vol. 50, pp. 389-412, 2002.

- [80] M. F. Kessler, L. Dockalova et V. Vecerikova, «Effect of coke devolatilization on the determination of reactivity by CO₂,» *Freiberger Forschungshefte A*, vol. 345, pp. 127-141, 1965.
- [81] M. P. Whittaker, F. C. Miller et H. C. Fritz, «Structural changes accompanying [petroleum] coke calcination,» *Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development*, vol. 9, pp. 187-190, 1970.
- [82] B. S. Terry et X. Yu, «Discussion of "Thermodynamic stability of metallurgical coke relative to graphite",» *Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science*, vol. 26B, pp. 655-656, 1995.
- [83] K. T. Jacob et S. Seetharaman, «Thermodynamic stability of metallurgical coke relative to graphite. Authors' reply,» *Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science*, vol. 26B, pp. 656-658, 1995.
- [84] A. Holmen, O. Olsvik et O. A. Rokstad, «Pyrolysis of natural gas: chemistry and process concepts,» *Fuel Processing Technology*, vol. 42, pp. 249-267, 1995.
- [85] E. A. Blekkan, R. Myrstad, O. Olsvik et O. A. Rokstad, «Characterization of tars and coke formed during the pyrolysis of methane in a tubular reactor,» *Carbon*, vol. 30, pp. 665-673, 1992.
- [86] K. T. Jacob et J. P. Hajra, «Measurement of Gibbs energies of formation of cobalt difluoride and manganese difluoride using a new composite dispersed electrolyte,» *Bulletin of Materials science*, vol. 9, pp. 37-46, 1987.
- [87] K. T. Jacob, «Determination of the Gibbs energy of diamond using a solid state cell,» *Solid State Communications*, vol. 94, pp. 763-5, 1995.
- [88] A. Oberlin, «Carbonization and Graphitization,» *Carbon*, vol. 22, pp. 521-541, 1984.
- [89] A. G. Whittaker et P. Kintner, «Particle Emission During the Sublimation of Graphite,» *Carbon*, vol. 7, pp. 414-416, 1969.
- [90] F. M. Wachi et D. E. Gilmartin, «High Temperature Mass Spectrometry Volume I: Free Vaporization Studies of Graphites,» AEROSPACE CORPORATION, Los Angeles, 1969.
- [91] J. T. Clarke et B. R. Fox, «Reaction of Graphite Filaments with Hydrogen above 2000 K,» *J. Chem. Phys.*, vol. 46, pp. 827-836, 1967.
- [92] A. G. Whittaker et P. L. Kintner, «Particle Emission and Related Morphological Changes Occuring during the Subliation of Graphitic Carbons,» *Carbon*, vol. 14, pp. 257-265, 1976.

- [93] A. G. Whittaker et P. L. Kintner, «Carbon: observations on the new allotropic form,» *Science*, vol. 165, pp. 589-591, 1969.
- [94] A. G. Whittaker, «Carbon: A New View of its High-Temperature Behavior,» The Aerospace Corporation, El Segundo, California, 1977.
- [95] B. P. Richard, «Relations between interlayer spacing, stacking order and crystallinity in carbon materials,» *Journal of Applied Crystallography*, vol. 1, pp. 35-48, 1968.
- [96] P. Ouzilleau, A. E. Gheribi, G. Eriksson, D. K. Lindberg et P. Chartrand, «A size-dependent thermodynamic model for coke crystallites: the carbon-hydrogen system,» *Submitted to Carbon Journal, In revision process*.
- [97] E. Fitzer et S. Weisenburger, «Evidence of catalytic effect of sulfur on graphitization between 1400 and 2000 C,» *Carbon*, vol. 14, pp. 195-8, 1976.
- [98] Y. Sugimoto, F. J. Derbyshire et A. W. Scaroni, «The effect of sulfur evolution on the properties of high-temperature carbons - 1. Thianthrene and thianthrene-anthracene precursors,» *Carbon*, vol. 23, pp. 411-416, 1985.
- [99] X. Bourrat, A. Oberlin et J. C. Escalier, «Sulfur behavior during asphalt heat-treatment,» *Fuel*, vol. 66, pp. 542-550, 1987.
- [100] S. J. Hay, J. B. Metson et M. M. Hyland, «Sulfur speciation in aluminum smelting anodes,» *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 43, pp. 1690-1700, 2004.
- [101] J. H. Cai, E. Morris et C. Q. Jia, «Sulfur speciation in fluid coke and its activation products using K-edge X-ray absorption near edge structure spectroscopy,» *Journal of Sulfur Chemistry*, vol. 30, pp. 555-569, 2009.
- [102] M. K. Hussein, S. Z. El-Tawil et M. A. Rabah, «Desulfurization of high-sulfur Egyptian petroleum coke,» *Journal of the Institute of Fuel*, vol. 49, pp. 139-143, 1976.
- [103] H. C. Longuet-Higgins, «Electronic structure of thiophene and related molecules,» *Transactions of the Faraday Society*, vol. 45, pp. 173-9, 1949.
- [104] S. Umezono et T. Okuno, «10-(Prop-1-yn-1-yl)-10H-phenothiazine,» *Acta Crystallographica*, vol. 68, p. o2790, 2012.
- [105] M. Legin-Kolar, «Optical and crystallographic structure of pitch cokes,» *Carbon*, vol. 30, pp. 613-618, 1992.
- [106] M. P. Whittaker et L. I. Grindstaff, «Irreversible expansion of carbon bodies during graphitization,» *Carbon*, vol. 7, pp. 615-621, 1969.

- [107] C. A. Paul et L. E. Herrington, «Desulfurization of petroleum coke beyond 1600 C,» *Light Metals*, pp. 597-601, 2001.
- [108] N. El-Kaddah et S. Y. Ezz, «Thermal desulfurization of ultrahigh-sulfur petroleum coke,» *Fuel*, vol. 52, pp. 128-129, 1973.
- [109] A. Radenovic, M. Legin-Kolar et D. Ugarkovic, «Metallurgical coke microconstituents: their transformation and separation during heat treatments to 2400 C,» *Fuel*, vol. 75, pp. 613-616, 1996.
- [110] M. L. Pearce et E. A. Heintz, «Apparent catalysis of graphitization. I. Possible mechanisms,» *Journal of Physical Chemistry*, vol. 70, pp. 1935-1942, 1966.